

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1888 . Sept.-Dez..

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 3

1888



CPm 9

21/3
1888

Sitzung vom 15. October 1888.

Vorsitzender: Hr. C. Scheibler.

Der Vorsitzende begrüsst die in der ersten Sitzung nach den Ferien erschienenen Mitglieder, bedauert aber die Mittheilungen mit einer Trauerbotschaft beginnen zu müssen. Er erfüllt die schmerzliche Pflicht, der Versammlung den herben Verlust anzuzeigen, welchen die Gesellschaft am 30. August durch den plötzlich erfolgten Tod des

HRN. DR. PETER GRIESS, F. R. S.,

Chemiker der Brauerei von Allsopp in Burton on Trent, erlitten habe.

Der Verewigte sei seit Bestehen der Gesellschaft eines ihrer fleissigsten Mitglieder gewesen; was er in wissenschaftlicher Beziehung Ausgezeichnetes geleistet habe, sei gewiss allen Anwesenden in lebhafter Erinnerung. Für den Augenblick müsse der Vorsitzende es sich versagen, der vielen grossen Verdienste des Verstorbenen zu gedenken, was in einem besonderen Nachruf in den Berichten der Gesellschaft ohne Zweifel aus dazu berufener Feder wohl bald geschehen werde; nur möge es schon jetzt gestattet sein, die Thatsache als ein leuchtendes und nachahmenswerthes Beispiel hervorzuheben, dass Hr. Griess, obwohl er sich der Technik zugewandt hatte, bis an sein Lebensende auch in rein wissenschaftlicher Richtung thätig blieb.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr S. Gabriel verliest ein von Herrn Geh. Rath Prof. Dr. H. Kopp eingelaufenes Dankschreiben:

An die Deutsche chemische Gesellschaft.

Heidelberg, 26. September 1888.

Die Deutsche chemische Gesellschaft hat mich durch den Festgruss, welchen der Vorstand Derselben mir zu meinem Jubiläum zugehen liess, hoch geehrt und herzlich erfreut. Darüber war und bin ich mir freilich im Klaren: solche Ehre, eine Zuerkennung von Leistungen, wie sie da mir geworden, habe ich nicht verdient, darf ich auch Das in Anspruch nehmen, dass ich redlich bestrebt gewesen bin, als Lehrer und Forscher zu nützen. Ausser für die Ehre und Freude, die mir die Deutsche chemische Gesellschaft zu dem am 1. d. M. begangenen ersten Gedenktag erwiesen und bereitet hat, schulde ich Ihr eben so aufrichtigen Dank für die wohlwollende Nachsicht, mit welcher in Ihrem Festgruss was ich gethan habe beurtheilt

ist. Zu neuem Dank hat mich jetzt die Deutsche chemische Gesellschaft verpflichtet, welche mich schon bald nach Ihrer Gründung durch die Ernennung zu Ihrem Ehrenmitglied ausgezeichnet, später durch die Wahl zu Ihrem Präsidenten geehrt hatte. Ich weise dieser Verpflichtung, deren ich tief eingedenk bin, nur durch Eines zu entsprechen: so lange und wie ich nur kann der Gesellschaft auch als thätiges Mitglied noch anzugehören. Zu dem Besten, was mir geblieben, habe ich die ungeminderte Freude am Lehramt und an wissenschaftlicher Arbeit zu rechnen; nach besten Kräften will ich auch noch mitarbeiten an Dem, was die Aufgabe der Deutschen chemischen Gesellschaft ist, und bleibt mir mit der Lust am Arbeiten auch noch einige Befähigung zu demselben, werden die Beschwerden zu ertragen sein, die das Altwerden mit sich bringt.

Hochachtungsvollst und ganz ergebenst

Hermann Kopp.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Paternò, Prof., Emanuele, Palermo;	
Heucke, Carl,	} Erlangen;
Busch, Max,	
Hermann, Carl,	
Barmm, Chas. E.,	} Chicago, Ill., U. S. A.;
Dabiel, Julius,	
Kolb, Adalbert,	} Stuttgart;
Roosen, Peter Adolf,	
Charitas, L., Athen;	
Dorner, Stephan, München;	
Schniewind, Dr. Friedrich,	} Heidelberg;
Schönherr, Dr. Rud.,	
Molinari, E., Zürich;	
Kolb, Georg,	} München;
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,	

Seidel, Paul, }
Rose, Robert, } Dresden.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

- Lustig, Giuseppe, Univers.-Labor. Göttingen (durch V. Meyer und R. Leuckart);
 Machado, Dr. Virgilio, Praça do Principe Real 96/97, Lissabon (durch Otto N. Witt und E. Sauer);
 Reicher, Dr. L. Th., Privatdocent, Amsterdam (durch A. F. Hollemann und F. Tiemann);
 Chodounsky, Dr. K., Docent }
 an der Universität Smicho, } (durch B. Rayman und
 Fragner, Dr. K., Apotheker, } J. Biedermann);
 Prag,
 Sayers, Joseph Johnstone, Adr.: Sandfild Cottage, Stevenson, Ayrshire (durch W. Dittmar und F. Tiemann);
 Frankfeld, Dr. H., Winterfeldstrasse 32, Berlin (durch C. Liebermann und O. Bergami);
 Mauzelius, Robert, }
 cand. phil., } Upsala (durch J. A. Bladin und
 Palmaer, Wilhelm, } A. G. Ekstrand);
 cand. phil.,
 Sievers, Dr. W., Salzgitter [Hannover] (durch A. Naumann und F. Tiemann);
 Matthes, Paul, }
 Ebeling, Hans, } chem. Institut Marburg (durch
 Campbell, Colin, } Th. Zincke und F. Tiemann);
 Seifarth, Herrmann, }
 Polonowski, Max, Universitätsstrasse 3, Zürich (durch A. Hantzsch und O. Bally);
 Kuh, Felix, Auguststr. 65, Berlin (durch F. Mylius und H. Herzfeld);
 Ellon, Ludwig, }
 Baethke, Eugen, } Universitäts-Laborat., } (durch
 Schaefer, Friedr., } Freiburg i. Br. } C. Willgerodt
 Bräunig, Erwin, } } und K. Elbs.
 Posselt, Moritz, }
 Mayer, Otto, }
 Jackson, Dr. Urban A., Manchester (Engl.) }

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

588. Schorlemmer, C., Origine et développement de la chimie organique. Traduit par Alexandre Claparède. Paris 1885.
 589. Monselise, G., Il Sorgo-ambra, considerato nelle sue varie applicazioni. Milano 1888.

Der Vorsitzende:
C. Scheibler.

Der Schriftführer:
I. V.
Eng. Sell.

Mittheilungen.

518. S. Forsling: Ueber eine β -Chlornaphtalinsulfosäure.
(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Früher¹⁾ habe ich eine β -Amidonaphtalinsulfosäure beschrieben, welche ein Dichlornaphtalin mit dem Schmelzpunkt 61.5° C. gab. Die aus dieser β -Amidonaphtalinsulfosäure dargestellte Diazonaphtalinsulfosäure wurde mit überschüssiger Menge concentrirter Salzsäure gekocht, und die saure Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Hierbei fiel das Kaliumsalz der β -Chlornaphtalinsulfosäure aus.

Chlorid der β -Chlornaphtalinsulfosäure,

$$\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{SO}_2\text{Cl} \end{array} \right.$$

Nach der Reinigung durch Krystallisation aus warmer wässriger Lösung wurde das wohl getrocknete Kaliumsalz der β -Chlornaphtalinsulfosäure mit Phosphorpentachlorid gemischt, und die Mischung erwärmt. Dabei schmolz sie und bildete nach dem Erkalten eine feste gelbe Masse. Nach dem Behandeln mit kaltem Wasser wurde das so erhaltene Chlornaphtalinsulfonchlorid in Aether gelöst. Schon bei der ersten Krystallisation schmolz es bei 129° C. Aus Chloroform krystallisirte es in breitgedrückten farblosen Nadeln aus.

Die Chlorbestimmung des aus Chloroform krystallisirten Chlornaphtalinsulfonchlorids ergab bei der Analyse:

0.1723 g Substanz gaben 0.1891 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.15	27.20 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2100.

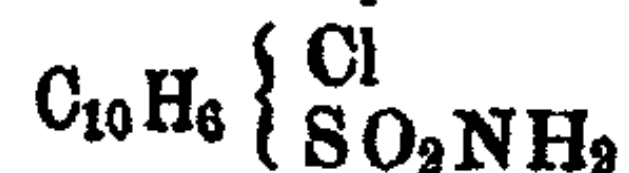
Bromid der β -Chlornaphtalinsulfosäure,

Das wohl getrocknete Kaliumsalz der β -Chlornaphtalinsulfosäure wurde mit berechneter Menge Phosphorpentabromid behandelt. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde das so dargestellte Bromid in warmem Eisessig gelöst, woraus es beim Erkalten auskrystallisirte. In Chloroform löste es sich sehr leicht. Hieraus krystallisirte es in kleinen Nadelchen aus. Sein Schmelzpunkt war 139°C .

Analyse:

0.2110 g Substanz gaben 0.2304 g AgCl + AgBr.

	Gefunden	Berechnet
Cl + Br	38.00	37.77 pCt.

Amid der β -Chlornaphtalinsulfosäure,

Das Chlorid wurde mit einer Mischung gleicher Mengen Alkohol und Ammoniak gekocht, worin es sich langsam löste. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte das Amid in Nadeln aus. Es wurde darauf aus schwachem Weingeist, worin es ziemlich schwer löslich war, umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt war 235°C .

Analyse:

0.1376 g Substanz gaben 7.0 ccm Stickstoff bei 14.6° und 745 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	5.94	5.80 pCt.

Das oben erwähnte Chlornaphtalinsulfonchlorid ist früher von K. Arnell¹⁾ aus dem Kaliumsalz einer β -Chlornaphtalinsulfosäure dargestellt, welche er aus β -Chlornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure erhalten hat. Aus seiner β -Chlornaphtalinsulfosäure hat er auch das Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 61.2° dargestellt. Die von K. Arnell dargestellte β -Chlornaphtalinsulfosäure ist somit identisch mit meiner β -Chlornaphtalinsulfosäure.

Durch Einwirkung von Chlor auf α -Acetnaphtalid hat P. T. Cleve²⁾ ein Dichlornaphtylamin mit den Substituenten im selben Benzolkern erhalten. Aus diesem hat er weiter ein Dichlornaphtalin mit dem Schmelzpunkt 61.0°C . dargestellt. Dieses Dichlornaphtalin ist auch von W. Palmer³⁾ aus einer α -Nitronaphtalinsulfosäure dargestellt, welche er durch Einwirkung von einer Mischung concentrirter und rauchender Schwefelsäure auf α -Nitronaphtalin hergestellt hat. Das

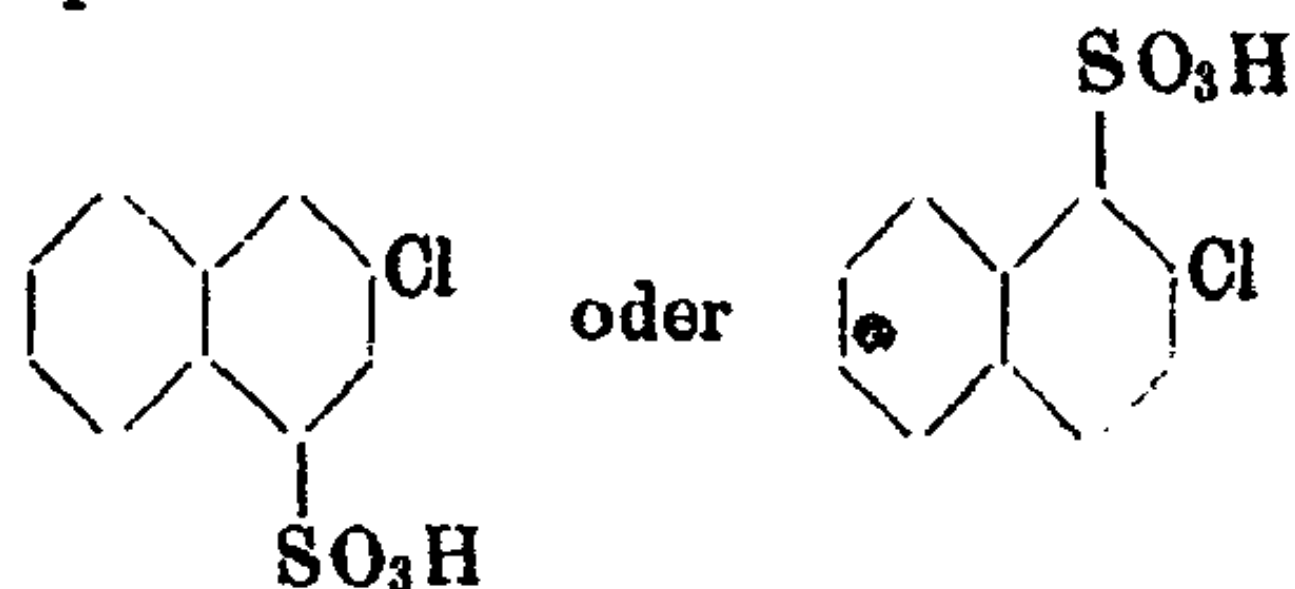
¹⁾ Bull. soc. chim. 45, 146.

²⁾ Diese Berichte XX, 448.

³⁾ Oefversigt af Kongl. Vet. Akad. Forhandlingar 1887, 733.

Dichlornaphtalin mit dem Schmelzpunkt 61.5° ist somit entweder ein $\beta_1-\alpha_1$ - oder ein $\beta_1-\alpha_1$ -Derivat.

Die β -Chlornaphtalinsulfosäure ist somit entweder



Upsala. Universitätslaboratorium, im Juni 1887.

514. Edmund Knecht: Zur Theorie des Färbens.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ beschrieb ich die chemischen Vorgänge, die beim Färben der thierischen Fasern mit den basischen Theerfarben stattfinden, und wagte es schon damals die Meinung auszusprechen, dass diese Faserstoffe wahrscheinlich saure und basische Gruppen enthielten, die sich beim Färben mit den Farbbasen und Farbsäuren zu unlöslichen Lacken verbinden. In Bezug auf die basischen Farbstoffe ist dies durch die schon angeführten Versuche theilweise erwiesen, für die sauren Farbstoffe hatte ich aber keinen weiteren Beweis. Bei der Ausführung einer Reihe von Versuchen über die Absorption von Säuren durch die Schafwolle erhielt ich Resultate, welche die Existenz eines stark basischen Bestandtheils in diesem Faserstoffe als sehr wahrscheinlich erscheinen liessen. Die Isolirung dieses basischen (lackbildenden) Principes ist mir noch nicht mit Sicherheit gelungen, jedoch sind wohl die Resultate folgender Versuche von genügendem Interesse um hier angeführt zu werden.

Kocht man Schafwolle mit einem Gemenge von englischer Schwefelsäure (2 Thl.) und Wasser (3 Thl.), so fängt dieselbe schon nach etwa 30 Minuten an sich aufzulösen, und es hat sich nach zwei Stunden bis auf einen unbedeutenden Rückstand alles aufgelöst. Nach dem Verdünnen und Filtriren erhält man eine klare hellbraune Lösung, die, mit wässrigen Lösungen der sauren Theerfarbstoffe zusammengebracht, intensiv gefärbte Niederschläge bildet, die in Wasser oder in verdünnten Säuren unlöslich sind, sich aber in Alkalien mit Leichtig-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1556.

keit auflösen. Aus den alkalischen Lösungen wurden die Lacke durch Säuren wieder niedergeschlagen. Mit Gerbsäure erhält man einen voluminösen grauen Niederschlag, während Kaliumbichromat einen gelben, krystallinischen Niederschlag erzeugt. Beim sorgfältigen Neutralisiren der Lösung erhält man einen käsigen Niederschlag, der abfiltrirt, gewaschen und getrocknet eine harte, braune, amorphe Substanz darstellt, die sich in Alkalien leicht, in Säuren schwer auflöst. Deren Lösung in verdünnter Schwefelsäure besitzt der ursprünglichen Lösung ähnliche Eigenschaften. Es lag nun sofort die Vermuthung nahe, es könnte das lackbildende Princip aus Leucin, Tyrosin oder eine der andern aus Wolle erhaltenen Amidosäuren bestehen. Weder Leucin noch Tyrosin erzeugten aber in saurer Lösung mit den sauren Theerfarbstoffen die geringste Trübung; andere bekannte Zersetzungsproducte der Wolle standen mir nicht zur Verfügung.

Von den Farblacken wurden bisher nur zwei dargestellt und näher untersucht. Der mit Krystallponceau 6R (Cassella) erhaltene, dessen Menge ungefähr 10 pCt. des Gewichts der angewandten Wolle beträgt, bildet nach dem Eintrocknen eine glänzende bei auffallendem Lichte fast schwarz, bei durchgehendem Lichte aber intensiv roth erscheinende Substanz, die in verdünnter, kalter Schwefelsäure unlöslich ist, in kochendem Wasser sich dagegen etwas auflöst; beim Erkalten scheidet sich dieselbe wieder in intensiv roth gefärbten, mikroskopischen Warzen aus. In Alkalien löst sich der Lack mit Leichtigkeit auf und wird auf Zusatz von Säure wieder abgeschieden. In Alkohol ist der Lack schwer, in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich. Der mit Löslichblau erhaltene Lack bildet eine poröse, metallisch glänzende Masse, die in ihren Eigenschaften der vorhergehenden gleicht.

Beim Lösen von Wolle in verdünnter Natronlauge erhält man eine Lösung, die, mit Schwefelsäure angesäuert und von dem sich bildenden voluminösen Niederschlage abfiltrirt, mit den sauren Theerfarben ebenfalls unlösliche Lacke bildet.

Eine Auflösung von Seide in mässig verdünnter Schwefelsäure erzeugte ebenfalls mit Krystallponceau und mit Löslichblau unlösliche Farblacke.

Es ist nun hierdurch erwiesen, dass sich aus den thierischen Fasern eine Substanz darstellen lässt, die mit den sauren, substantiven Theerfarbstoffen unlösliche Lacke bildet. Ob sich aber dieselbe in der ursprünglichen Fasersubstanz vorfindet, oder sich allmählich beim Färben (im sauren Bade) bildet, lässt sich nur durch weitere Versuche bestimmen. Ich hoffe bald darüber, sowie über die Zusammensetzung der lackbildenden Substanz, weiter berichten zu können.

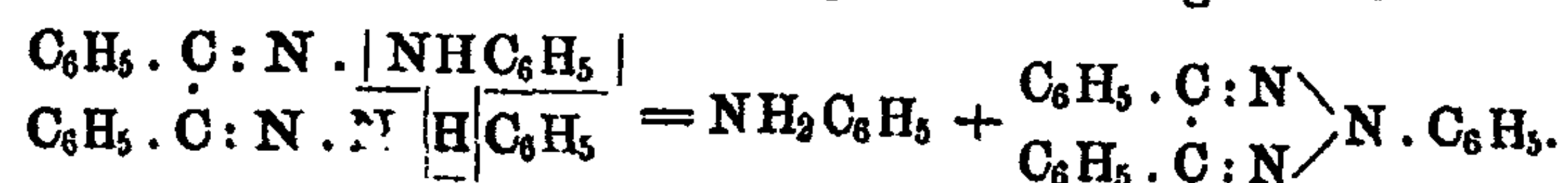
Bradford, Technical College, Juli 1888.

515. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber Einwirkung der Wärme auf Benzil-Dihydrason.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die Publication des Hrn. v. Pechmann ¹⁾ »Ueber Osazone« im Ferienhefte der Berichte, welche uns soeben zugeht, veranlasst uns zu folgender kurzen Mittheilung über einige Beobachtungen, die wir im letzten Frühjahr gemacht haben:

Aehnlich, wie α -Benzildioxim $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \dot{\text{C}} : \text{N} \cdot \text{OH} \end{matrix}$ sich beim Erhitzen in das ihm stereochemisch isomere β -Oxim $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ verwandelt, sollte auch das Benzildihydrason umzulagern versucht werden. Wir erhitzen dasselbe daher unter verschiedenen Bedingungen. Es wurde aber, sowohl beim andauernden Erhitzen mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200—210°, als auch bei der trockenen Destillation, glatt und unter Abspaltung von genau einem Molekül Anilin, im Sinne folgender Gleichung zersetzt:



Die so erhaltene neue Substanz bildet hübsche, perlmutterglänzende, weisse Blättchen, welche ohne Zersetzung destilliren und bei 122° schmelzen.

Die Analysen lassen über die empirische Formel keinen Zweifel, während für die Constitution allerdings mehrere Möglichkeiten zu berücksichtigen sind. Die ausserordentliche Beständigkeit der Substanz erschwert die Prüfung ihrer Structur; doch kommen, unter Berücksichtigung nahe liegender Analogien, in erster Linie nur zwei Formeln in Betracht, nämlich die oben gebrauchte, welche von vornherein die meiste Wahrscheinlichkeit für sich hat, und diejenige des Benzolazoderivates eines Phenylindols (analog E. Fischer's Indolsynthese), welche letztere Formel aber, bei der völligen Farblosigkeit der Substanz, sehr unwahrscheinlich ist. Wir hatten die Substanz vorläufig triphenylirtes Triazon genannt, um ihre Abstammung von einem 3 Stickstoffatome enthaltenden Ring $\begin{matrix} \text{C} : \text{N} \\ \text{C} : \text{N} \end{matrix} \rangle \text{N}$ anzudeuten; im Sinne der v. Pechmann'schen Nomenclatur möge sie nun aber Triphenyl-osotriazon genannt werden.

¹⁾ Diese Berichte XXI, S. 2751.

Da wir diese Substanz bei Gelegenheit einer ganz andere Ziele verfolgenden Untersuchung auffanden, haben wir sie nicht näher studirt, und es hatte im vorigen Sommer auf unseren Wunsch Hr. Ney eine Untersuchung derselben begonnen. In Rücksicht auf die Publication v. Pechmann's soll indessen im hiesigen Laboratorium nicht weiter über diese Substanz gearbeitet, vielmehr nur noch das von Hrn. Ney Beobachtete gelegentlich mitgetheilt werden.

Die von uns aufgefundenene Bildung des Körpers unterscheidet sich in einem Punkte wesentlich von der v. Pechmann'schen Bildung von Triazonen: bei der letzteren kann die Reaction einen glatten Verlauf insofern nicht nehmen, als ein Sauerstoffatom übrig bleibt, welches, nach v. Pechmann, einen Theil der Substanz verharzt und daher eine geringe Ausbeute bedingt. Die oben angegebene Gleichung geht indessen glatt auf, und demgemäss treten denn auch bei der trockenen Destillation des Benzildihydrazons die beiden Producte der Reaction in sehr reichlicher Menge auf.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

516. Otto Kym: Ueber Thioderivate des β -Dinaphtylamins.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bekanntlich entstehen bei der Einwirkung von einfach und zweifach Chlorschwefel auf das Dimethyl- und Diäthylanilin sowie auf das Diphenylamin Dithio- und Monothioderivate dieser Körper¹⁾. Das so erhaltene Thiodiphenylamin stimmt mit dem Product der directen Schwefelung des Diphenylamins durchaus überein.

Auch das β -Dinaphtylamin verwandelt sich beim Erhitzen mit Schwefel glatt in eine Monothioverbindung²⁾. Dagegen ist das Verhalten des Dinaphtylamins zu einfach und zweifach Chlorschwefel noch nicht ermittelt worden — und ich habe daher, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, einige darauf bezügliche Versuche unternommen.

β -Dinaphtylamin und einfach Chlorschwefel.

Zu einer Lösung des β -Dinaphtylamins in Benzol wurde die circa gleichmoleculare Menge des Chlorschwefels in ebensolcher Lösung

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1570; XX, 1636; XXI, 2057.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2240.

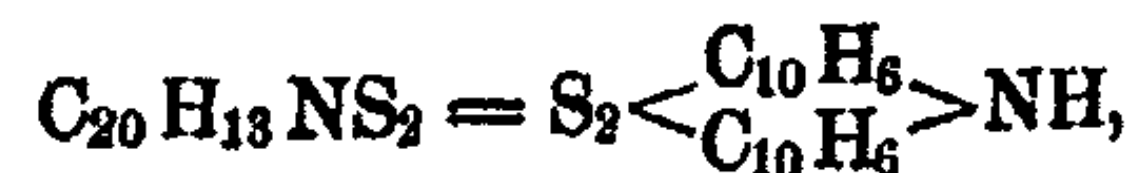
nach und nach gesetzt. Bei der nur geringen Löslichkeit desamins in kaltem Benzol operirt man zweckmässig bei 30—35°.

Durch den Chlorschwefel trat Bräunung ein und dann schieden sich in grosser Menge braungrüne Flocken aus. Gleichzeitig machte sich freier Chlorwasserstoff bemerkbar. Der abfiltrirte, mit etwas Benzol gewaschene (Filtrat L) und über Paraffin und Aetzkalk getrocknete Niederschlag enthielt auch Chlor, wahrscheinlich in Form eines Chlorwasserstoffsalzes. Er löste sich in kochendem Benzol kaum auf. Dagegen trat nach dem Einleiten von etwas trockenem Ammoniak und bei fortgesetztem Kochen nahezu völlige Lösung ein. Die stark eingedampfte Flüssigkeit setzte reichlich gelbe, körnige, undeutliche Krystalle ab. Eine ähnliche Ausscheidung lieferte auch die weiter eingeengte Mutterlauge, worauf aber unerquickliche, dunkle Körper folgten. Die körnige Substanz wurde durch anhaltendes Sieden mit Benzol wieder gelöst; sie krystallisirte beim Erkalten als ein Gemisch aus gelben Blättchen und kleinen Nadeln. In Folge der grösseren Reinheit hatte ihre Löslichkeit noch abgenommen. Die Nadelchen liessen sich übrigens durch anhaltendes Kochen mit Benzol ausziehen und wurde der zweite in der Hauptsache rückständige Körper durch Krystallisation aus vielem kochenden Schwefelkohlenstoff rein dargestellt. Er bildet messinggelbe, glänzende Blättchen vom constanten Schmelzpunkte 205°.

Der obige benzolische Auszug lieferte, eingeengt, rothgelbe, kleine Nadelchen, welche beim Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff in kleine, rothgelbe Stäbchen übergangen. Schmelzpunkt dieser 220°.

Ausbeute an reiner blättriger Substanz beinahe 25 pCt. des angewandten Dinaphtylamins, diejenige an Stäbchen nur ganz gering.

Die Analyse I. der Blättchen, II. der Stäbchen bewies, dass isomere Körper beziehungsweise Dithiodinaphtylamine,



entstanden waren.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	72.51	72.01	72.53 pCt.
Wasserstoff	3.93	4.21	4.10 >
Schwefel	19.33	19.64	19.72 >

Das blättrige Dithio- β -dinaphtylamin wird von Aether, Alkohol und Eisessig auch bei Siedehitze nur spurenweise aufgenommen; in kochendem Benzol löst es sich sehr wenig, etwas besser in Schwefelkohlenstoff.

Versuche mit heissem Cumol ergaben zwar mehr befriedigende Löslichkeit, aber beim Kochen machte sich nach einiger Zeit Schwefelwasserstoff bemerkbar. Die anfangs spärliche, dann langsam zu-

nehmende und ebenso wieder abnehmende Gasentwicklung hörte im Verlauf von 7—8 Stunden ganz auf. Beim Erkalten der Cumollösung schieden sich feine, schwach gelbgrün gefärbte, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, welche wie das Thio- β -dinaphtylamin von Chr. Ris¹⁾ constant bei 236° schmolzen und überhaupt nach dem ganzen Habitus nur diese Verbindung sein konnten. Unveränderte Dithioverbindung oder sonst ein anderer Körper neben dem Monothio- β -dinaphtylamin waren nicht nachzuweisen.

Relativ reichlich löst sich das blätterige Dithio- β -dinaphtylamin bei Siedehitze im Petroleum (Kaiseröl) und in Anilin. Doch es zersetzt sich unter diesen Umständen noch rascher als im Cumol und zwar unter Bildung wiederum des Thio- β -dinaphtylamins (Schmelzpunkt 236°). Nach zweistündigem Erhitzen mit Anilin war die Metamorphose vollständig geworden. Die Untersuchung auf Thioanilin als Nebenproduct blieb erfolglos und wurden nicht nutzbare dunkle Substanzen erhalten.

Das Stäbchen bildende Dithio- β -dinaphtylamin ist in Alkohol, Aether und Eisessig fast unlöslich, in Schwefelkohlenstoff und namentlich Benzol löst es sich gleichfalls schwer, doch etwas reichlicher als der isomere blätterige Körper. Kochendes Anilin wirkt ausgiebig lösend, aber bald darauf zersetzend — und auch hier entsteht in grosser Menge das Ris'sche, bei 236° schmelzende Thio- β -dinaphtylamin.

Kalte concentrirte Schwefelsäure scheint auf die Stäbchen zuerst nicht einzuwirken. Sie gehen ganz allmählich aber doch in Lösung, wobei diese sich schmutzig grün und später blau färbt. Hinzugesetzte Salpetersäure (wenige Tropfen) führt das Blau in ein röthliches Violett über. — Bei gelindem Erwärmen treten die gleichen Farbenercheinungen auf, nur viel rascher.

Das blätterige Dithio- β -dinaphtylamin verhält sich zu concentrirter Schwefelsäure und zu Salpetersäure nicht in solcher Weise, aber ganz so wie die Ris'sche Monothioverbindung (sofortige intensive Violett- und Blaufärbung), wonach sehr wahrscheinlich anderen zuvor dieser Körper entsteht.

Noch ist des Filtrates L (Mutterlauge vom Niederschlage durch einfach Chlorschwefel in der Benzollösung des β -Dinaphtylamins) zu gedenken. Das stark eingeeengte dunkelgelbe Filtrat setzte braune, körnige, wenig deutliche Krystalle ab, welche beim wiederholten Umkrystallisiren aus Alkohol in gelblichgrüne, büschelige Nadeln vom bleibenden Schmelzpunkt 236° übergingen. Sie waren nach allen Eigenschaften und Reactionen sicher das gewöhnliche Thio- β -dinaphtylamin.

Ausbeute an reiner Verbindung gering.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2240.

Versuch zur Darstellung des Acetyldithio-
β-dinaphtylamins.

Dithioverbindung (blättrige Modification) wurde mit Essigsäureanhydrid unter Rückfluss längere Zeit erhitzt, die braune Lösung in überschüssiges Wasser gegossen und das ausgefallene, dicke, bald erstarrte Oel mit vielem Wasser anhaltend gekocht. Beim Erkalten bildete sich eine nur noch gelb gefärbte, leicht pulverisirbare Masse. Das Pulver löste sich in kochendem Alkohol allmählich, bis an Spuren einer braunen amorphen Substanz, und krystallisirte aus dem stark eingeeengten Filtrat in gelben, nadeligen Bildungen. Diese liessen sich von geringen Mengen eines dunkeln, körnigen Körpers abschleppen. Sie wurden aus kochendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt und so nahezu weiss erhalten. Schmelzpunkt bleibend 211°.

Wie sich zeigte, entsteht durchaus derselbe Körper auch aus dem Monothio-β-dinaphtylamin mit warmem Essigsäureanhydrid. Er krystallisirte aus dem überschüssigen Anhydrid sofort beinahe weiss und schmolz nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unwandelbar bei 211°.

Nach Analyseergebniss war monoacetylirtes Thio-β-dinaphtylamin, $C_{22}H_{15}NOS = S \langle \begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix} \rangle NC_2H_5O$, entstanden.

	Berechnet .	Gefunden
Kohlenstoff	77.42	77.88 pCt.
Wasserstoff	4.40	4.52 »

Das Acetylthio-β-dinaphtylamin bildet, ob aus einfach oder zweifach geschwefeltem β-Dinaphtylamin dargestellt, Büschel aus feinen, glänzenden und bis an einen noch gerade erkennbaren Gelbstich weissen Nadeln. Sie lösen sich spärlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und sehr leicht in heissem Benzol.

Vorläufige Versuche zeigen, dass das blättrige Dithio-β-dinaphtylamin mit nascirendem Wasserstoff in einen mercaptanähnlichen Körper übergeht.

Durch ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung, in Gegenwart von vielem Benzol und bei Siedehitze, wird es entschwefelt. Das sehr concentrirte Filtrat liefert dunkle, nach erneuter Krystallisation gelbbraune, bei 240° schmelzende Nadeln. Sie sublimiren leicht zu feinen citronengelben Nadelchen von demselben Schmelzpunkt. Die Prüfung auf Schwefel ergab dessen Abwesenheit.

In Folge geringer Ausbeuten ist der schwefelfreie Körper noch nicht näher untersucht worden.

β -Dinaphtylamin und zweifach Chlorschwefel.

Diese Körper wurden in benzolischer Lösung zu gleichen Molekülen vermischt. Sie reagiren noch heftiger als das β -Dinaphtylamin und der einfache Chlorschwefel. Daher ist für Kühlung zu sorgen.

Auch der zweifach Chlorschwefel bewirkt Bräunung und dann einen reichlichen, dunkelbraunen, flockigen Niederschlag. Dieser erwies sich, nach dem Abfiltriren und Waschen mit Benzol (Filtrat L), als gleichfalls chlorhaltig und als in kochendem Benzol beinahe unlöslich, aber nach dem Einleiten von Ammoniak ging er fast vollständig in Lösung. Aus dem eingeeengten dunkeln Filtrat schieden sich, auf Zusatz von etwas Petroläther, einige fast schwarze Flocken ab. Das neue, noch stark gelbe Filtrat lieferte, nach weiterer Concentration, gelbliche, körnige, undeutliche Krystalle. Diese lösten sich in Benzol beim Kochen nicht gleichartig auf. Als Rückstand blieb ein blassgelbes, krystallinisches Pulver (A). Die benzolische Lösung lieferte eine Mischung aus gelben Nadeln und dunkelgelben Würzchen. Durch Abschleimmen und wiederholte Krystallisation wurden die Nadeln von den Würzchen gänzlich befreit. Sie besaßen nun lichtgrünlichgelbe Farbe, Seidenglanz und den Schmelzpunkt 236° . Mit concentrirter Schwefelsäure und mit Salpetersäure wurden die charakteristischen Farbenreactionen des Thio- β -dinaphtylamins erhalten. Hiernach musste dieser Körper vorliegen, was die Bestimmung des Schwefelgehaltes bestätigte.

Ber. für $C_{20}H_{13}NS$	Gefunden
Schwefel 10.70	11.31 pCt.

Die dunkelgelben Würzchen scheiden sich aus Benzol langsamer ab als das Thio- β -dinaphtylamin, aber sie lösen sich andererseits viel langsamer. Wiederholtes Umkrystallisiren that ihrer Farbe keinen Abbruch. Beim Erhitzen bräunte sich die Verbindung um etwa 265° und schmolz bei 287° . Dagegen trat die Schmelzung, wenn das Paraffinbad von vornherein auf 280° erhitzt worden war, erst bei 303° ein.

Durch concentrirte kalte Schwefelsäure wurde obige Verbindung rasch gelöst mit röthlichbrauner Farbe. Diese wich, auf Zusatz von etwas Salpetersäure, einem intensiven Rothviolett.

Nach ihrem Schwefelgehalt scheinen die Würzchen eine Semithioverbindung des β -Dinaphtylamins, d. i. ein Monothio- β -tetranaphtyldiamin, $C_{40}H_{28}N_2S = S(C_{10}H_8 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$, zu sein.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Schwefel	5.63	6.32	5.92 pCt.

Die Ausbeute am Tetranaphtylkörper war gering. Auch bildete er sich keineswegs bei jedem Versuche, wodurch sein näheres Studium unmöglich wurde.¹⁾

Das vom kochenden Benzol nicht aufgenommene blassgelbe, krystallinische Pulver (A) ging nach mehrstündigem Kochen doch in Lösung. Diese, stark eingeengt, schied fast weisse krystallinische Flocken aus. (Mikroskopische Besichtigung zeigte feine, durchsichtige Nadeln.) Die Flocken schmolzen gegen 289°, aber bei vorherigem Erhitzen des Paraffinbades auf 280° erst bei 307°.

Die Analyse des Präparats bewies, dass ein neues Thio- β -dinaphtylamin, $C_{20}H_{18}NS$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.27	80.83 pCt.
Wasserstoff	4.35	4.46 »
Schwefel	10.70	11.10 »

Die isomere Monothioverbindung ist in Alkohol, Aether und Eisessig fast nicht und in Benzol, wie aus schon Gesagtem zu ersehen, nur ganz wenig löslich.

Concentrirte kalte Schwefelsäure wirkt langsam lösend, wobei farbloser Zustand, Lila- und schliesslich intensive Violettfärbung aufeinander folgen. In der Wärme kommen diese Erscheinungen viel rascher. Durch etwas Salpetersäure schlägt das Violett in Blau um.

Das benzolische Filtrat (L) vom Niederschlag des zweifach Chlorschwefel mit β -Dinaphtylamin enthielt ausser nicht krystallisirender Substanz Thio- β -dinaphtylamin (Schmelzpunkt 236°) und sehr geringe Mengen des bei 205° schmelzenden, blätterigen Dithio- β -dinaphtylamins.

Zusammenfassung.

β -Dinaphtylamin und einfach Chlorschwefel reagiren in benzolischer Lösung unter Bildung zweier isomerer Dithio- β -dinaphtylamine, $S_2 \langle \begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix} \rangle NH$, geringer Mengen des Ris'schen bei 236° schmelzenden Thio- β -dinaphtylamins, $S \langle \begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix} \rangle NH$, und ausserdem entstehen dunkle, nicht verwertbare Substanzen.

¹⁾ Die Einwirkung von 1 Molekül zweifach Chlorschwefel auf 2 Moleküle β -Dinaphtylamin ergab kein Semithioderivat, sondern in der Hauptsache, abgesehen von noch unverändertem Dinaphtylamin, die Ris'sche Monothioverbindung.

Beim Erhitzen von Dithio- β -dinaphtylamin mit β -Dinaphtylamin entstand, wie hier noch erwähnt sei, nur Monothio- β -dinaphtylamin.

Die eine der Dithioverbindungen krystallisirt in messinggelben, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 205° , die andere bildet rothgelbe, bei 220° schmelzende Stäbchen. Beide Dithio- β -dinaphtylamine und namentlich die blätterige Modification charakterisiren sich durch geringe Löslichkeit. Sie werden von Weingeist, Aether und Eisessig kaum aufgenommen, lösen sich auch in Benzol nur schwer, etwas reichlicher in Schwefelkohlenstoff.

Versuche, den blätterigen Körper aus kochendem Cumol, Steinöl oder Anilin zu krystallisiren, ergaben, dass er unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in das Thio- β -dinaphtylamin (Schmelzpunkt 236°) übergeht. Besonders rasch verlief die Metamorphose in Anilin. — Auch die Stäbchen bildende Modification zerfiel durch heisses Anilin in Schwefelwasserstoff und das obige Thiodinaphtylamin.

Beim Erhitzen der blätterigen Dithioverbindung mit Essigsäureanhydrid entsteht derselbe Körper wie aus dem bekannten Thio- β -dinaphtylamin, also Acetylthio- β -dinaphtylamin, $S\langle\begin{smallmatrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{smallmatrix}\rangle NC_2H_5O$. — Bildet feine, glänzende, nahezu weisse, bei 211° schmelzende Nadeln. Löst sich in warmem Weingeist oder Benzol leicht auf.

Das blätterige Dithio- β -dinaphtylamin erhält man reichlich, die isomere Verbindung nur in sehr geringer Menge.

Zweifach Chlorschwefel und β -Dinaphtylamin in Benzollösung liefern als Hauptproduct das Thio- β -dinaphtylamin von Ris; sehr untergeordnet entsteht ein viel weniger lösliches Isomere, welches fast weisse krystallinische Flocken bildet und bei 303° schmilzt.

Ausserdem erhielt ich, zwar keineswegs bei jedem Versuch und nur spärlich, dunkelgelbe Krystallwärtchen vom Schmelzpunkt 307° . Ihr Schwefelgehalt stimmt auf ein Monothiotetraaphtyldiamin, $S(C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_{10}H_7)_2$. — Der Versuch, diesen Körper aus β -Dinaphtylamin mit der halb-molekularen Menge zweifach Chlorschwefel darzustellen, brachte im Hauptergebniss das bei 236° schmelzende Thio- β -dinaphtylamin.

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

517. Oscar Jacobsen: Ueber das Pentaäthylbenzol und seine Zersetzung durch Schwefelsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In weiterem Verfolg meiner Untersuchungen über die differenzirende Einwirkung der Schwefelsäure auf Benzolderivate¹⁾ habe ich jetzt das Pentaäthylbenzol herangezogen, um zu entscheiden, ob in gleicher Weise wie die Methylgruppe auch längere Alkylketten von einem Molekül auf ein anderes Molekül derselben Verbindung übertragen werden können.

Das Pentamethylbenzol lieferte mit Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur Hexamethylbenzol und Prehnitol, resp. Prehnitolsulfonsäure. Danach war unter der Voraussetzung, dass die Länge der Seitenketten kein Hinderniss biete, bei dem Pentaäthylbenzol ein Zerfall in Hexaäthylbenzol und das benachbarte Tetraäthylbenzol zu erwarten.

Die Resultate der hier mitzutheilenden Untersuchung haben diese Erwartung gerechtfertigt.

Das bisher nicht bekannte Pentaäthylbenzol habe ich auf folgendem Wege in dem hier erforderlichen Zustande höchster Reinheit dargestellt:

Benzol wurde mittelst Aethylbromid und Aluminiumchlorid äthylirt und der nach oft wiederholten Fractionirungen zwischen 275 und 280° destillirende Antheil der Producte als Rohmaterial für die Gewinnung des reinen Kohlenwasserstoffs benutzt.

160 g jenes rohen Pentaäthylbenzols wurden zu diesem Zweck allmählich in 500 g kalt gehaltenen Schwefelsäurechlorhydrins eingetragen. Unter sehr geringer Erwärmung und mässiger Salzsäureentwicklung entstand ein in der Kälte ziemlich steifer Brei, welcher in dünner Schicht einige Zeit der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt und dann vorsichtig mit soviel Schnee gemischt wurde, dass sich ein absaugbarer Krystallbrei bildete. Dieser bestand wesentlich aus dem Sulfochlorid und dem Sulfon des Pentaäthylbenzols. Durch Digeriren mit überschüssiger weingeistiger Natronlauge wurde ersteres in das Natriumsalz der Sulfonsäure übergeführt, welches beim Erkalten krystallisirte. Die weingeistige Mutterlauge lieferte nach dem Verdunsten und Ausziehen mit Wasser das rohe Sulfon.

Das Natriumsalz sowohl wie das Sulfon liessen sich durch Umkrystallisiren sehr leicht vollständig reinigen und gaben dann bei der Spaltung durch Salzsäure bei 170° den reinen Kohlenwasserstoff.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1209. XX, 896, 2837.

Das Pentaäthylbenzol, $C_6H(C_2H_5)_5$, ist ein bei gewöhnlicher Temperatur etwas dickflüssiges Oel vom spec. Gew. 0.8985 bei $\frac{19^{\circ}}{19^{\circ}}$. Es siedet bei 277° ¹⁾. Beim Abkühlen auf -15 bis -20° wird es sehr dickflüssig, ohne aber krystallinisch zu erstarren.²⁾

Gegen Salpetersäure verhält sich der Kohlenwasserstoff ganz ähnlich wie das Pentamethylbenzol. Er löst sich in rauchender Salpetersäure mit bleibend dunkelbrauner Farbe. Wasser fällt dann ein dickflüssiges Oel, welches bei 0° zu einem weichen Harz erstarrt. Eine einfache Nitrierung vermochte ich auch hier nicht zu erzielen.

Brom-Pentaäthylbenzol, $C_6Br(C_2H_5)_5$, wird durch Bromiren des Kohlenwasserstoffes in Eisessiglösung gewonnen. Es krystallisirt aus warmem Alkohol in schönen, langen, spiessigen Nadeln, schmilzt bei 47.5° und siedet unzersetzt bei ungefähr 315° . In heissem Alkohol ist es leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Durch kalte Schwefelsäure wird es selbst bei monatelanger Berührung nicht verändert.

Das Sulfon des Pentaäthylbenzols, $(C_2H_5)_5.C_6.SO_2.C_6(C_2H_5)_5$, krystallisirt am besten aus seiner mit etwas Alkohol versetzten Petrolätherlösung. Beim Verdunsten dieser Lösung bildet es sehr grosse, durchsichtige, glasglänzende, sechsseitige Prismen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol, viel weniger in Petroleumäther, unlöslich in Wasser, etwas löslich in concentrirter Schwefelsäure. Schmelzpunkt 76° .

Salze der Pentaäthylbenzolsulfonsäure:

Das Natriumsalz, $C_{16}H_{25}.SO_3Na + 4H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer und selbst in heissem nur mässig leicht löslich, in kalter verdünnter Natronlauge nahezu unlöslich. Es krystallisirt beim Erkalten der wässrigen Lösung in dünnen, perlmutterglänzenden Blättern. Die siedend gesättigte Lösung erstarrt zu einem Brei solcher Blätter. In Alkohol löst sich das Salz viel reichlicher als in Wasser, so dass es aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt wird. Aus der heissen, concentrirten Lösung in 90procentigem Alkohol scheidet sich beim Erkalten zunächst das wasserfreie Salz als eine weiche, aus Büscheln haarfeiner Nadeln bestehende Masse aus, die sich aber unter der Flüssigkeit binnen 24 Stunden in derbe, durch-

¹⁾ Quecksilbersäule ganz im Dampf.

²⁾ Da bei einer Consistenz, wie sie dieser Kohlenwasserstoff in der Kälte annimmt, leicht der Zustand der Uberschmelzung eintritt, so halte ich trotz aller vergeblichen Versuche, das reine oder absichtlich verunreinigte Pentaäthylbenzol zum Krystallisiren zu bringen, die Möglichkeit seines Krystallisirens nicht für ausgeschlossen.

sichtige, sechsseitige Tafeln des mit $4 \text{ H}_2\text{O}$ krystallisirten Salzes umwandelt.

Kaliumsalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{25} \cdot \text{SO}_3\text{K} + 2 \text{ H}_2\text{O}$. Schwerlöslich in kaltem, mässig leicht in siedendem Wasser. Krystallisirt in dünnen, rhombischen oder sechseckigen Blättern. Viel leichter löslich in Alkohol. Die alkoholische Lösung liefert beim Erkalten eine aus langen, feinen Prismen bestehende Krystallmasse, die sich beim Verweilen unter der Flüssigkeit nicht umformt.

Ammoniaksalz, $\text{C}_{16}\text{H}_{25} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Grosse, dünne, rhombische oder sechsseitige Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Baryumsalz, $(\text{C}_{16}\text{H}_{25} \cdot \text{SO}_3)_2 \text{Ba} + 9 \text{ H}_2\text{O}$. Selbst in siedendem Wasser schwer löslich. Wird aus der heissen Lösung des Natriumsalzes durch essigsäures Baryum in kleinen Krystallschuppen gefällt und krystallisirt aus viel heissem Wasser in zarten, irisirenden, rhombischen Blättern.

Schüttelt man die festen Salze der Pentaäthylbenzolsulfonsäure mit kalter, concentrirter Schwefelsäure, so wird, ganz wie aus der Sulfonsäure des Pentamethylbenzols, binnen kurzer Zeit der Kohlenwasserstoff abgeschieden.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Pentaäthylbenzol.

Während es für die Differenzirung des Pentamethylbenzols genügt, den gepulverten Kohlenwasserstoff einige Tage mit kalter, concentrirter Schwefelsäure in Berührung zu lassen, wirkt diese auf das flüssige Pentaäthylbenzol selbst bei wochenlangem beständigem Schütteln fast garnicht ein.

Erhitzt man das Pentaäthylbenzol unter Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure bis zur beginnenden Schwärzung und Schwefligsäureentwicklung, so bestehen die ersten fassbaren Producte dieser Zersetzung keineswegs aus Hexa- und Tetraäthylbenzol, sondern es werden auf Zusatz von wenig Wasser nur dunkle, harzige, nicht krystallisirbare Substanzen gefällt.

Mit kalt gehaltener Pyroschwefelsäure liefert das Pentaäthylbenzol neben einem dunklen Harz eine schwefelhaltige Verbindung, welche aus Alkohol in kleinen, harten, gelblich weissen Prismen krystallisirt. Sie schmilzt bei $175-176^\circ$ zu einer dicken, gelblichen Flüssigkeit, die sich schon nahe unter 180° intensiv purpurroth färbt.

Dass ausser dieser mich für den Augenblick nicht interessirenden Umsetzung auch die erwartete Differenzirung möglich sei, zeigte zuerst ein Versuch, bei welchem das Pentaäthylbenzol bei schliesslich 120° mit schwach rauchender Schwefelsäure geschüttelt wurde. Wasser schied hier ein bräunliches, festes Harz aus, welches grossentheils aus

Hexaäthylbenzol bestand und bei der Destillation im Vacuum diesen Kohlenwasserstoff in reinem Zustande lieferte.

Wie sich endlich zeigte, wird ein glatter Verlauf dieser Reaction und die Gewinnung beider dabei entstehenden Kohlenwasserstoffe unter folgenden Bedingungen erreicht:

Man schüttelt das Pentaäthylbenzol mit dem gleichen Volumen gewöhnlicher Schwefelsäure und fügt zu der kalt gehaltenen trüben Mischung allmählich gerade so viel stark rauchende Schwefelsäure, dass eine völlig klare, braungelbe Lösung entsteht. Beim Verweilen dieser Lösung in Zimmertemperatur zeigt sich bald eine flockige Ausscheidung, die aus Hexaäthylbenzol besteht. Wenn nach 4—5 Tagen die durch diese Ausscheidung bewirkte Verdickung der Masse nicht mehr zuzunehmen scheint und durch eine dunklere Färbung, sowie durch stärkeren Schwefligsäuregeruch eine tiefer greifende Zersetzung angedeutet wird, saugt man, ohne Wasser zuzusetzen, die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Hexaäthylbenzol ab. Letzteres wird mit etwas concentrirter Schwefelsäure, dann mit Wasser, schliesslich mit kaltem Alkohol gewaschen und durch Krystallisation aus toluolhaltigem Alkohol vollständig gereinigt.

Das so gewonnene Hexaäthylbenzol stimmt in seinen weiter unten verzeichneten Eigenschaften vollständig mit dem direct aus Benzol und Aethylbromid gewonnenen überein.

Trägt man die von dem rohen Hexaäthylbenzol abgesogene Flüssigkeit in Wasser ein, so wird eine weiche, harzige Masse ausgeschieden, aus welcher sich das noch darin enthaltene Hexaäthylbenzol nur schwierig und unvollständig isoliren lässt. Die wässrige Lösung enthält die Sulfonsäure des benachbarten Tetraäthylbenzols. Das Baryumsalz dieser Säure wird schon durch einmaliges Umkrystallisiren vollständig rein erhalten.

Das Hexaäthylbenzol, $C_6(C_2H_5)_6$ ¹⁾, ist schwer löslich in kaltem, auch nur mässig leicht in siedendem Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Besonders schön krystallisirt es aus alkoholhaltigem Toluol, und zwar bildet es sehr grosse, derbe, sechsseitige, salpeterähnlich gestreifte Prismen. Es schmilzt in ganz reinem Zustande bei 129° und siedet bei 298°²⁾.

Wie schon Galle angab, wird das Hexaäthylbenzol von rauchender Schwefelsäure unzersetzt gelöst. Lässt man aber diese Lösung einen

¹⁾ Vergl. Albright. Compt. rend. 86, 887. — Galle, diese Berichte XVI, 1747.

²⁾ Quecksilber ganz in Dampf. Albright fand den Schmp. bei 123°, den Siedep. bei 286°, Galle den Schmp. bei 126° und den Siedep. bei 292° (corrigirt 305°).

bis zwei Tage lang stehen, so färbt sie sich dunkel, entwickelt schweflige Säure und enthält dann eine braune, harzige Substanz, welche durch Zusatz von wenig Wasser vor dem noch unzersetzten Hexaäthylbenzol ausgeschieden wird und offenbar identisch ist mit der harzigen Masse, welche auch bei der Behandlung des Pentaäthylbenzols mit Schwefelsäure als secundäres Product erhalten wurde.

Das benachbarte Tetraäthylbenzol, $C_6H_2(C_2H_5)_4$, welches aus dem Pentaäthylbenzol neben dem Hexaderivat entstanden war, wurde theils aus dem Natriumsalz, theils aus dem Amid seiner Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in reinem Zustande gewonnen.

Sein Siedepunkt liegt bei 254° . Bei -20° wird es nicht fest. Sein Dibromderivat, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, krystallisirt namentlich beim freiwilligen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung sehr gut in derben, glasglänzenden Prismen, welche bei 77° schmelzen. Es ist selbst in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich und wird beim Erkalten der siedend gesättigten Lösung zunächst ölig abgeschieden.

Das Baryumsalz der Tetraäthylbenzolsulfonsäure, $(C_{14}H_{21} \cdot SO_3)_2Ba + 6H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer und auch in heissem nur mässig leicht löslich. Es krystallisirt beim Erkalten sehr gut in glasglänzenden, gestreiften, flachen Prismen.

Das Natriumsalz, $C_{14}H_{21} \cdot SO_3Na + 5H_2O$, bildet leicht lösliche, rhombische Blätter.

Das Amid, $C_{14}H_{21} \cdot SO_2 \cdot NH_2$, scheidet sich beim Verdunsten seiner mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung in wohlausgebildeten glasglänzenden, derben Krystallen aus, beim Erkalten der lauwarmen, verdünnt weingeistigen Lösung in längeren Prismen. Schmelzp. 107° .

Nach den Eigenschaften seiner Derivate musste dieses Tetraäthylbenzol als wahrscheinlich identisch mit demjenigen erscheinen, welches bereits von Galle¹⁾ im hiesigen Laboratorium durch directes Aethyliren des Benzols dargestellt worden war. Allerdings sind Galle's Schmelzpunkt- und Siedepunktangaben durchweg um etwa $2\frac{1}{2}^\circ$ niedriger, als die meinigen; die Vergleichung seiner Präparate mit den hier beschriebenen stellte aber die Identität ausser Zweifel. Da nun Galle durch Oxydation dieses Tetraäthylbenzols Prehnitsäure erhielt, die ich später als die benachbarte Benzoltetracarbonsäure erkannte, so ist damit die Constitution des aus dem Pentaäthylbenzol durch Schwefelsäure entstehenden Tetraäthylbenzols und die vollständige Analogie zwischen der Zersetzung des Pentaäthylbenzols und derjenigen des Pentamethylbenzols erwiesen.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1745.

Dass diese Zersetzung bei dem ersteren nicht so glatt verläuft, wie bei dem letzteren, findet seine Erklärung darin, dass der äthylirte Kohlenwasserstoff nur von rauchender Schwefelsäure gelöst und angegriffen wird, diese aber auf das entstandene Hexaäthylbenzol bald unter Bildung harziger Nebenproducte tiefer zersetzend einwirkt.

518. Oscar Jacobsen: Ueber Tetraäthylbenzole.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laborat. zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Dasselbe Tetraäthylbenzol, welches in der vorigen Mittheilung als Umwandlungsproduct des Pentaäthylbenzols beschrieben wurde, hat schon Galle aus Benzol, Aethylbromid und Aluminiumchlorid dargestellt. Nach der jetzt bekannten Constitution der Prehnitsäure ist es das benachbarte Tetraäthylbenzol. Auffallend musste es erscheinen, dass gerade dieses durch die Friedel-Crafts'sche Synthese gewonnen wurde, während in der Methylreihe eben das benachbarte Tetraalkylderivat sich bisher als Product jener Synthese nicht nachweisen liess. Galle liess das Aethylbromid und Aluminiumchlorid im geschlossenen Rohr bei 100° auf das Benzol einwirken und führte das rohe Tetraäthylbenzol zunächst durch warme, schwach rauchende Schwefelsäure in Sulfosäure über. Danach hielt ich es für möglich, dass entweder die Stellung der eintretenden Alkylgruppen durch die angewandte höhere Temperatur bedingt wurde, oder dass das benachbarte Tetraäthylbenzol sich erst nachträglich unter dem Einflusse der Schwefelsäure aus symmetrischem gebildet haben könne, wie nach meinen Beobachtungen das Prehnitol aus dem Durol entsteht. Ich habe daher jetzt die Synthese der Tetraäthylbenzole wiederholt, ohne die Temperatur über den Siedepunkt des Aethylbromids zu steigern, und dann das bei 250—255° siedende Gemenge der Tetraäthylbenzole nicht mit Schwefelsäure behandelt, sondern in der Kälte durch Schwefelsäurechlorhydrin u. s. w. in die zu trennenden Sulfosäuren übergeführt.

Die Untersuchung ergab, dass auch in der Kälte als directes Product der Synthese das benachbarte, ausserdem aber, und zwar in noch grösserer Menge, das symmetrische Tetraäthylbenzol erhalten wird. Allem Anschein nach entsteht daneben auch die unsymmetrische

Verbindung, die aber nicht in reinem Zustande isolirt werden konnte.

Wird das rohe Gemenge der Tetraäthylbenzole in eiskaltem Schwefelsäurechlorhydrin gelöst, die Lösung bei 0° der Einwirkung feuchter Luft ausgesetzt und dann durch vorsichtigen Zusatz von Eis verdünnt, so scheidet sich eine aus den Sulfonen und Sulfochloriden bestehende Oelschicht ab, die durch Zusatz von Aether vollständig getrennt und nach dem Abdestilliren des letzteren mit überschüssiger weingeistiger Natronlauge digerirt wird. Von den entstandenen Natriumsalzen entfernt man durch Ausschütteln ihrer trüben wässrigen Lösung mit Petroleumäther die Sulfone, welche als braungelbe, dickflüssige Masse erhalten und bisher nicht weiter getrennt wurden. Sehr leicht lässt sich dann das schwer lösliche sulfonsaure Natriumsalz des symmetrischen Tetraäthylbenzols durch Krystallisation abscheiden und vollständig reinigen. Die in seiner Mutterlauge gelöst bleibenden Natriumsalze kann man durch verdünnte Natronlauge fällen. Aus ihnen isolirte ich durch Ueberführung in Baryumsalz und Krystallisiren das reine sulfonsaure Baryumsalz des benachbarten Tetraäthylbenzols. In den letzten Mutterlaugen dieses Baryumsalzes blieb in geringer Menge ein leichter lösliches zurück, welches ein schon unter 100° schmelzendes Sulfamid lieferte. Vermuthlich leitet sich dieses von dem dritten, unsymmetrischen Tetraäthylbenzol ab.

Das symmetrische Tetraäthylbenzol, $C_6H_2(C_2H_5)_{1,2,4,5,4}$, wurde aus dem reinen Natriumsalz seiner Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° abgeschieden. Es siedet bei 250°¹⁾ und erstarrt in der Kälte zu einer harten Krystallmasse von blättrigem Gefüge, welche bei + 13° schmilzt.

Bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure liefert es nur flüssige oder weiche, harzartige Producte.

Von kalter oder warmer gewöhnlicher Schwefelsäure wird es kaum gelöst, so dass es sich aus dem rohen Gemenge der Tetraäthylbenzole auch durch Ausschütteln mit Schwefelsäure gewinnen lässt. Fügt man rauchende Schwefelsäure bis zur Lösung hinzu und lässt die klare Lösung einige Zeit stehen, so tritt zwar eine Veränderung ein, aber ohne dass Hexaäthylbenzol abgeschieden würde, wie nach Analogie der Durolzersetzung zu erwarten stand.

Das durch Kochen des Kohlenwasserstoffes mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Säuregemenge wurde mit übermangansaurem Kalium weiter oxydirt und lieferte dabei eine leicht lösliche Säure, die freilich wegen zu geringer Menge nicht völlig rein erhalten, aber doch als Pyromellithsäure erkannt werden konnte.

¹⁾ Quecksilberfaden ganz im Dampf.

Das Dibrom-Tetraäthylbenzol, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, ist in kaltem Alkohol sehr schwer löslich; aus heissem krystallisiert es in langen, dünnen Prismen, die bei 112.5° schmelzen.

Das Natriumsalz der Tetraäthylbenzolsulfonsäure, $C_6H(C_2H_5)_4SO_3Na + 4H_2O$, ist demjenigen der Pentaäthylbenzolsulfonsäure sehr ähnlich, schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in Alkohol, fast unlöslich in kalter, verdünnter Natronlauge. Aus der heissen, wässrigen Lösung krystallisiert es in sehr grossen, perlmutterglänzenden Blättern, aus der alkoholischen in derben, durchsichtigen, anscheinend quadratischen Tafeln oder in Krystallen von würfelfartigem Habitus.

Das Baryumsalz, $(C_{14}H_{21} \cdot SO_3)_2Ba + 9H_2O$, ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich und wird als schuppig-krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus viel heissem Wasser in grösseren, dünnen Blättchen krystallisiert.

Das Sulfamid, $C_{14}H_{21} \cdot SO_2 \cdot NH_2$, krystallisiert aus heissem, verdünntem Weingeist in rhombischen Blättern, die bei 122° schmelzen.

519. Oscar Jacobsen: Synthesen des Prehnitols.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Das Prehnitol wurde bis jetzt nur durch Behandlung des Penta-methylbenzols oder des Durols mit Schwefelsäure gewonnen. Es ist mir jetzt gelungen, dasselbe durch die Fittig'sche Synthese sowohl aus dem benachbarten Brompseudocumol, wie aus dem benachbarten Dibrommetaxylol darzustellen.

Letztere beiden Verbindungen bilden sich beim Bromiren der betreffenden Kohlenwasserstoffe neben den symmetrischen Isomeren. Sie entstehen ferner aus den letzteren durch Umlagerung bei geeigneter Behandlung mit Schwefelsäure.

Benachbartes Brompseudocumol, $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{7}{Br}$. Wie schon Fittig und Ernst beobachteten¹⁾ erhält man bei der Darstellung des gewöhnlichen, festen Monobrompseudocumols stets ein flüssiges Nebenproduct. Dieses Nebenproduct besteht aus einer Auflösung des

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 187.

festen (symmetrischen) in dem flüssigen, benachbarten Monobrompseudocumol. Selbst unter 0° wird eine so grosse Menge des ersteren in Lösung gehalten, dass ich bei einem früheren Vorversuch durch Behandlung des in der Kälte abgepressten öligen Antheils mit schwach rauchender Schwefelsäure nur die Sulfonsäure des festen Brompseudocumols zu gewinnen vermochte¹⁾.

Kühlt man aber das rohe Oel wiederholt und anhaltend auf -20 bis -25° ab und trennt den flüssig bleibenden Antheil bei dieser Temperatur durch Absaugen von dem Ausgeschiedenen, so besteht ersterer wesentlich aus benachbartem Brompseudocumol.

Aus 1 k reinem Pseudocumol erhielt ich auf diese Weise 320 g des rohen flüssigen Bromderivats, welches bei -25° kein festes mehr abschied.

Durch Behandeln mit Schwefelsäurechlorhydrin, Digeriren des Sulfochlorids mit weingeistiger Natronlauge, mehrfaches Umkrystallisiren des sulfonsauren Natriumsalzes und Erhitzen des letzteren oder des daraus dargestellten Sulfamids auf 180° wurde das benachbarte Brompseudocumol in reinem Zustande gewonnen.

Dasselbe bildet ein bei -25° nicht erstarrendes Oel, welches bei $237-238^{\circ}$ siedet²⁾.

Beim Lösen in gewöhnlicher oder schwach rauchender Schwefelsäure bei 100° bildet es dieselbe Sulfonsäure, deren Chlorid man mittelst Schwefelsäurechlorhydrin erhält, und aus welcher wieder dasselbe flüssige Brompseudocumol abgespalten werden kann.

Rauchende Salpetersäure erzeugt wesentlich zwei schwer zu trennende Mononitroderivate, von denen das eine flüssig ist, das andere bei etwa 100° zu schmelzen scheint.

Das Dinitrobrompseudocumol, $C_6(CH_3)_3Br(NO_2)_2$, welches man durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure erhält, krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen, gelblich weissen, glasglänzenden Prismen, aus grösseren Mengen heissen Alkohols in sehr langen, feinen Nadeln. Schwer löslich in heissem, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Benzol. Schmelzpunkt 182° .

Das Natriumsalz der Brompseudocumolsulfonsäure, $C_6HBr(CH_3)_3 \cdot SO_3Na + H_2O$, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Seine heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus dünnen, glasglänzenden Prismen oder Nadeln bestehenden Krystallmasse.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1218. Anm.

²⁾ Quecksilber ganz im Dampf.

Das Baryumsalz, $(C_9H_{10}Br \cdot SO_3)_2Ba + H_2O$, ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich und wird als ein schuppig krystallinischer Niederschlag erhalten.

Das Amid, $C_6HBr(CH_3)_3 \cdot SO_2NH_2$, krystallisiert beim Erkalten seiner alkoholischen Lösung sehr gut in grossen, spiessigen Nadeln, die sich ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol lösen. Schmelzpunkt 185° .

Das hier beschriebene flüssige Brompseudocumol lieferte mit Methyljodid und Natrium reines Prehnitol.

Seine Sulfonsäure wurde durch Behandlung mit Ammoniak und Zinkstaub in die gewöhnliche, symmetrische Pseudocumolsulfonsäure übergeführt.

Dieser Sulfonsäure kommt danach die oben bereits benutzte Formel $C_6HBr(CH_3)_3 \cdot SO_3H$ zu, d. h. sie muss identisch sein mit derjenigen, welche Kelbe und Pathe¹⁾ durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung der symmetrischen Pseudocumolsulfonsäure erhielten.

In der That stimmt sie mit dieser bis auf den von Kelbe und Pathe um $2-3^\circ$ höher angegebenen Schmelzpunkt ihres Amids vollständig überein. Den Schmelzpunkt des Dinitrobrompseudocumols fanden Kelbe und Pathe bei $180-181^\circ$ statt bei 182° .

Auffallender allerdings ist es, dass Kelbe und Pathe den (vielleicht uncorrigirten) Siedepunkt des flüssigen Brompseudocumols bei $226-229^\circ$ fanden, während meine Verbindung bei $237-238^\circ$, d. h. genau bei derselben Temperatur siedete, wie unter gleichen Bedingungen das feste, symmetrische Brompseudocumol.

Immerhin kann an der Identität unserer Verbindungen nicht wohl gezweifelt werden, und es ist dann nur auf einen fehlerhaften Verlauf der in Autoclaven bei 150° ausgeführten Synthese zurückzuführen, dass Kelbe und Pathe aus ihrem Brompseudocumol mittelst Methyljodid und Natrium kein Prehnitol und überhaupt keinen einheitlichen Kohlenwasserstoff, sondern nur ein bei $170-190^\circ$ siedendes, anscheinend überwiegend aus Pseudocumol bestehendes Gemenge erhielten.

Darstellung des Prehnitols aus dem benachbarten Brompseudocumol.

Je 25 g des reinen Brompseudocumols wurden mit 40 g Methyljodid, 14 g blanker Natriumschnitzel und der zur Bedeckung des letzteren erforderlichen Menge absoluten Aethers am Rückflusskühler erhitzt. Die Einwirkung, welche nach 16—20 Stunden begann, schritt

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1548.

von da ab regelmässig fort und war nach 2—3 Tagen beendet. Bei der Fractionirung der vom Natrium abdestillirten Kohlenwasserstoffe zeigte sich, dass fast kein Pseudocumol regenerirt war. Fast Alles destillirte von vornherein zwischen 190 und 210°, die Hauptmenge sehr bald bei 200—204°. Dieser Kohlenwasserstoff erwies sich als fast reines Prehnitol, d. h. er lieferte ausschliesslich ein bei 210° schmelzendes Dibromderivat, ein bei 177—178° schmelzendes Dinitroderivat, ein schon nach der ersten Krystallisation bei 184—185°, nach dem Umkrystallisiren constant bei 187° schmelzendes Sulfamid und ein niemals in »haarfeinen Nadeln«, sondern stets in kleinen Tafeln oder Blättern krystallisirendes sulfonsaures Natriumsalz.

Aus 50 g Brompseudocumol erhielt ich 19 g Prehnitol. Man würde also aus 1 k Pseudocumol auf dem hier angegebenen Wege etwa 120 g reines Prehnitol gewinnen können. Verwendet man für diese Synthese nicht das völlig gereinigte, sondern das nur durch starkes Abkühlen von dem festen getrennte flüssige Brompseudocumol, so enthält freilich das Prehnitol zunächst noch wesentliche Mengen von Durolo. Dieses bleibt aber schon bei der Behandlung mit gewöhnlicher Schwefelsäure fast vollständig zurück, und durch Darstellung des schwer löslichen prehnitolsulfonsauren Baryums kann man auch in diesem Falle das Prehnitol sehr leicht rein gewinnen.

Ueberführung des symmetrischen in benachbartes Brompseudocumol.

Wie bereits erwähnt wurde, lässt sich auch das beim Bromiren des Pseudocumols als Hauptproduct entstehende feste, symmetrische Brompseudocumol zum Theil in das benachbarte überführen. Löst man die gepulverte Verbindung durch anhaltendes Schütteln in der etwa fünffachen Menge schwach rauchender Schwefelsäure und lässt die Lösung 2—3 Wochen bei Zimmertemperatur stehen, so färbt sich dieselbe unter Bildung von schwefliger Säure dunkelroth. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich in reichlicher Menge eine feste Masse aus, die überwiegend aus unverändertem, festem Brompseudocumol besteht, während aus dem Filtrat durch Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium und Verdampfen das schwer lösliche sulfonsaure Natriumsalz des flüssigen, benachbarten Brompseudocumols erhalten wird.

Es liegt nahe, diese Umsetzung in Analogie mit der Differenzirung des Duroles aufzufassen, wonach gleichzeitig Pseudocumolsulfonsäure und Tribrompseudocumol entstehen müssten. Ich habe diese Verbindungen bisher nicht nachzuweisen vermocht, bin aber mit dem näheren Studium des Vorgangs beschäftigt.

Benachbartes Dibrommetaxylol, $C_6H_2 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^3 \cdot Br^2 \cdot Br^4$.
Bei der Darstellung des festen, symmetrischen Dibrommetaxylols durch

Bei Bromiren des Kohlenwasserstoffs erhält man in erheblicher Menge ein flüssiges, d. h. erst in Kältemischung erstarrendes Nebenproduct, welches sich bei der Untersuchung als das benachbarte Dibrommetaxylol erwies. Dasselbe lässt sich schon durch wiederholtes Abkühlen und Abpressen nahezu vollständig von der festen Verbindung trennen. Vollständig rein wurde es aus dem gereinigten Natriumsalz seiner Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° abgesprengt.

Es bildet eine ölige Flüssigkeit, welche bei 269° siedet¹⁾. In der Kälte erstarrt es zu einer harten, strahlig krystallinischen Masse, die bei -8° schmilzt.

Das Dinitrodibrommetaxylol, $C_6(CH_3)_2Br_2(NO_2)_2$, durch Eintragen des flüssigen Dibromxylols in Salpeterschwefelsäure gewonnen, ist sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Toluol. Es scheidet sich aus viel heissem Alkohol in fast farblosen, mikroskopischen, derben meistens zu länglichen Gruppen verwachsenen Krystallen ab. Schmelzpunkt 191°. Am Licht färbt es sich gelb^{2) 3)}.

Durch Behandlung des flüssigen Dibrommetaxylols mit Schwefelsäurechlorhydrin und Einwirkung von weingeistiger Natronlauge auf das entstandene Sulfochlorid erhält man das Natriumsalz der Sulfonsäure, $C_6H(CH_3)_2Br_2 \cdot SO_3H$.

Dieses Natriumsalz, $C_6H(CH_3)_2Br_2 \cdot SO_3Na + H_2O$, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem viel leichter löslich. Es krystallisiert in zu Büscheln vereinigten Nadeln²⁾.

Kaliumsalz, $C_6H(CH_3)_2Br_2 \cdot SO_3K + H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche, glänzende Blättchen²⁾.

Baryumsalz, $[C_6H(CH_3)_2Br_2SO_3]_2Ba$. Krystallinischer Niederschlag, aus viel heissem Wasser in kleinen Prismen krystallisierbar²⁾.

Das Amid, $C_6H(CH_3)_2Br_2 \cdot SO_2NH_2$, krystallisiert aus Alkohol in kleinen Prismen, die erst über 300° unter Zersetzung schmelzen^{2) 4)}.

Bei der Behandlung des Natriumsalzes mit Zinkstaub und Ammoniak entstand das Salz der gewöhnlichen, unsymmetrischen *m*-Xylolsulfonsäure (Schmelzpunkt des Amids = 139°), wodurch über die Stellung der Sulfongruppe in dem durch die obige Formel bezeichneten Sinne entschieden war²⁾.

¹⁾ Bei 760 mm Druck. Quecksilberfaden ganz im Dampf. Unter gleichen Bedingungen siedete Benzoesäureamylester bei 262.5°.

²⁾ Vergl. W. Deicke, Inaug.-Diss. Rostock 1887.

³⁾ Das für die Vergleichung dargestellte Dinitroderivat des festen, symmetrischen Dibrommetaxylols krystallisiert aus viel Alkohol in Blättchen, oder kleinen, flachen Prismen, die bei 252° schmelzen.

⁴⁾ Das Sulfamid des symmetrischen Dibrommetaxylols schmilzt bei 220°. Diese Berichte XI, 1535.

Der Versuch, die Stellung der Bromatome in dem flüssigen Dibrommetaxylole durch die Synthese des entsprechenden Tetramethylbenzols zu bestimmen, stiess anfänglich auf Schwierigkeiten. W. Deicke¹⁾ schlug daher den folgenden Umweg ein: Er führte das Dinitrodibromxylole durch Zinn und Salzsäure in das salzsaure Salz des entsprechenden Diamidometaxyloles über und zog daraus, dass dieses Salz mit salpetriger Säure eine ziemlich intensive, wenn auch wenig beständige Bräunung zeigte, den Schluss, dass eine Metadiamido-Verbindung vorliege, somit das flüssige Dibrommetaxylole das unsymmetrische sein müsse.

Behandelt man das bei 191° schmelzende Dinitrodibrommetaxylole sehr anhaltend mit Zinn und Salzsäure, entzinnt mittelst Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat, so krystallisirt das bromfreie Salz des Orthodiamidometaxyloles.

Dieses salzsaure Salz, $C_6H_2(CH_3)_{1,3}(NH_2)_{2,5,6}(HCl)_2$, ist sehr leicht in Wasser, aber ziemlich schwer in verdünnter Salzsäure löslich und krystallisirt aus salzsäurehaltiger Lösung in kurzen, derben, vierseitigen Prismen.

Das freie Diamidoxyle, $C_6H_2(CH_3)_{1,3}(NH_2)_{2,5,6}$, gewann ich nach der von Grevingk angegebenen Methode²⁾ durch trockne Destillation des salzsauren Salzes mit Soda im Wasserstoffstrom. Es destillirt als dickliches Oel, erstarrt aber sofort zu einer schneeweissen, langstrahlig krystallinischen Masse. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Petroläther. Die warm gesättigte Petrolätherlösung geseht beim Erkalten zu einer aus langen, äusserst feinen Nadeln bestehenden, nach dem Trocknen seideweichen, asbestartigen Masse. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Krystallmasse, die aus länglichen, rhombischen Blättern besteht. Die Verbindung schmilzt bei 78.5°. An trockner Luft bleibt sie unverändert, während sie sich im feuchten Zustande bald grauviolett färbt.

Ihre Salze geben in concentrirter Lösung mit salpetriger Säure einen braunen Niederschlag und noch bei ziemlich grosser Verdünnung eine braune Färbung, die durch überschüssige salpetrige Säure in eine hellgelbe übergeführt wird.

Nach dieser Reaction und auch allenfalls nach ihrem Schmelzpunkt³⁾ hätte die Base für das von Grevingk²⁾ dargestellte benach-

¹⁾ Vergl. W. Deicke, Inaug.-Diss. Rostock 1887.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2427.

³⁾ Grevingk giebt für seine Verbindung den Schmelzpunkt 64° an; nach einer brieflichen Mittheilung des Hrn. Nölting schmilzt sie aber im reinen Zustande erst bei 77°.

benachbarte Metadiamidometaxylole, $C_6H_2(C^1H_3)_2(N^2H_2)_2$, gelten können, woraus sich dann für das flüssige Dibrommetaxylole die von Deicke angenommene unsymmetrische Constitution $C_6H_2(C^1H_3)_2Br_2$ ergeben haben würde.

Die Synthese des Prehnitols aus dem flüssigen Dibrommetaxylole liess dieses indess mit Bestimmtheit als das benachbarte und damit jenes Diamidoxylol als das bisher nicht bekannte Orthodiamidometaxylole erkennen. Diese Synthese gelang schliesslich, als das Dibromxylol mit Methyljodid und blanken Natriumschnitzeln unter Anwendung von absolutem Aether als Verdünnungsmittel und unter äusserst sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit anhaltend am Rückflussekühler erhitzt wurde. Das Product enthielt nur Spuren von regenerirtem Metaxylole, keine nachweisbare Menge von Hemellithol, dagegen nicht unerhebliche Mengen von Pseudocumol. Im Uebrigen bestand es ausschliesslich aus Prehnitol, welches schon durch fractionirte Destillation leicht rein erhalten und wieder wie oben angegeben an seinen Derivativen erkannt wurde.

Ueberführung des symmetrischen in benachbartes Dibrommetaxylole.

Durch kalte, gewöhnliche Schwefelsäure wird das feste, symmetrische Dibrommetaxylole selbst bei mehrmonatlicher Einwirkung weder zu einer Sulfonsäure gelöst, noch sonstwie verändert. Wird es mit der etwa dreifachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter beständigem Schütteln allmählich erhitzt, so tritt bis über 200° hinaus ebenfalls keine Veränderung ein. Lässt man erkalten, so scheidet sich das unveränderte Dibromxylol als bald erstarrende Oelschicht über der Schwefelsäure ab, und letztere enthält höchstens Spuren von Sulfonsäuren beigemischt. Erhitzt man aber unter Umschütteln weiter, so beginnt die emulsionsartige Flüssigkeit bei 230° sich unter geringer Schwefligsäureentwicklung zu bräunen, worauf sie nahe unter 240° plötzlich viel dünnflüssiger und klarer wird. Beim Erkalten der etwa eine Viertelstunde auf dieser Temperatur erhaltenen Flüssigkeit tritt nun kein Erstarren und überhaupt keine Trennung in zwei Schichten ein, sondern die Flüssigkeit verdickt sich nur und wird wieder emulsionsartig trübe.

Um die darin suspendirte ölartige Verbindung zu isoliren, löst man zweckmässig das Ganze in viel Aether, filtrirt von einer geringen Menge kohligter Substanz ab, schüttelt mit Wasser, trennt die braune ätherische Flüssigkeit von der schwefelsäurehaltigen, wässrigen Schicht und destillirt von ersterer den Aether ab. Bei der fractionirten Destillation des Rückstandes geht die Hauptmenge bei $265-275^\circ$ über, während eine braune, harzartige Masse zurückbleibt. Jener

Hauptantheil des Destillats lässt sich leicht auf den constanten Siedepunkt 267—269° bringen. Er erwies sich bei eingehender Untersuchung als identisch mit dem oben beschriebenen flüssigen, benachbarten Dibrommetaxylole.

Je nach der Dauer des Erhitzens mit Schwefelsäure auf 240° enthielt dieses flüssige Dibrommetaxylole noch erhebliche oder nur sehr geringe Mengen von unverändertem festem beigemischt.

Die Menge der nahezu reinen flüssigen Verbindung betrug in verschiedenen Versuchen ungefähr ein Viertel von derjenigen des verbrauchten festen Dibromxylole.

In der von der Aetherschicht getrennten sauren Flüssigkeit sind Sulfonsäuren nur in geringer Menge vorhanden, und zwar, wie die nähere Untersuchung zeigte, sowohl die Sulfonsäure des benachbarten, wie die des symmetrischen Dibrommetaxylole.

Auch bei der hier beschriebenen Umsetzung liegt der Versuch nahe, sie analog der Differenzirung des Durols durch Schwefelsäure zu deuten. Ausser dem beobachteten benachbarten Dibrommetaxylole müssten dann Tetrabrommetaxylole und eine Sulfonsäure des unsymmetrischen Monobrommetaxylole entstanden sein. Nun könnte freilich das Tetrabromxylole durch die heisse Schwefelsäure zu den als wesentliches Nebenproduct erhaltenen harzigen Substanzen zersetzt sein, jedenfalls aber hätte die Monobromxylolesulfonsäure der Beobachtung nicht entgehen dürfen. Da diese sich in keinem Falle nachweisen liess, muss ich annehmen, dass die Umsetzung des symmetrischen Dibrommetaxylole derjenigen des Durols nicht entspricht. Sie bedarf noch einer weiteren Untersuchung.

520. Oscar Jacobsen: Ueber das benachbarte Metaxylole.
(Berichtigung.)

[Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.]

Das benachbarte Metaxylole, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot \overset{3}{CH_2} \cdot \overset{3}{OH}$, stellte ich zuerst durch Kalischmelzung aus der entsprechenden Xylolesulfonsäure dar, welche neben der unsymmetrischen aus Metaxylole und Schwefelsäure entsteht¹⁾. Ich gab seinen Schmelzpunkt, genau wie denjenigen des Paraxylole, zu 74.5° an. Seitdem ist das *o*-Metaxylole im hiesigen Laboratorium wiederholt und auf verschiedene Weise ge-

¹⁾ Diese Berichte XI, 26.

wonnen worden¹⁾), aber in keinem Falle wurde der Schmelzpunkt wieder so hoch beobachtet, während andererseits die geringen Mengen des Präparates eine sichere Entscheidung über denselben nicht zuließen.

Im April d. J. theilte mir Hr. E. Nölting mit, dass er aus technischem Xylidin das *v*-Metaxylidin isolirt, daraus reines *v*-Metaxylenol in grösserer Menge dargestellt und dessen Schmelzpunkt bei 49° gefunden habe.

Fast bei derselben Temperatur (48°) schmolz Töhl's *v*-Metaxylenol. Ich habe jetzt nochmals aus einer kleinen Menge reiner *p*-Oxymesitylensäure durch Erhitzen mit Salzsäure das Xylenol abgespalten und den Schmelzpunkt der nur auf porösem Thon ausgepressten Verbindung bei 47—48° gefunden. Es unterliegt keinem Zweifel, dass der von Nölting beobachtete Schmelzpunkt der richtige ist, und dass das Xylenol, welches ich zur Schmelzpunktbestimmung verwandte, nicht *v*-Metaxylenol war, sondern Paraxylenol, welches als Verunreinigung in jenem vorkam und bei dem sehr oft wiederholten Umkrystallisiren sich immer mehr in den zuerst krystallisirenden Antheilen anhäufte.

521. A. Voswinkel: Ueber das Metadiäthylbenzol.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung v. Hrn. Sell.)

Das Metadiäthylbenzol gewann ich neben Paradiäthylbenzol durch Einwirkung von Aethylbromid und Aluminiumchlorid auf Benzol. Das bei 180—185° siedende Kohlenwasserstoffgemenge wurde in schwach rauchender Schwefelsäure gelöst und das durch vorsichtigen Eiszusatz abgeschiedene flüssige Gemenge der Sulfonsäuren mit kohlensaurem Baryum gesättigt.

Durch Krystallisation liess sich das ziemlich schwer lösliche Baryumsalz der Metadiäthylbenzolsulfonsäure von dem sehr leicht löslichen Salz der Paradiäthylbenzolsulfonsäure trennen.

¹⁾ Aus *p*-Oxymesitylensäure: Jacobsen, Diese Berichte XII, 607; aus *v*-Metaxylidin, welches aus β -Amidomesitylensäure gewonnen war: Töhl, Inaug.-Dissert., Rostock 1886, S. 20; aus β -Xylolsulfonsäure: Deicke, Inaug.-Dissert., Rostock 1887, S. 7.

Das *m*-Diäthylbenzol, $C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5$, wurde aus dem reinen Amid seiner Sulfonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure abgesprengt. Es bildet eine bei 181—182° siedende, bei —20° nicht erstarrende, sondern nur etwas dicklich werdende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0.8602 bei $\frac{20}{40}$.

Mit Pikrinsäure scheint es sich nicht zu verbinden.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es zu *m*-Äthylbenzoësäure und Isophthalsäure oxydirt.

Salze der *m*-Diäthylbenzolsulfonsäure,
 $C_6H_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot SO_3H(1, 3, 4 ?)$.

Kaliumsalz, $C_{10}H_{13} \cdot SO_3K + H_2O$. Anscheinend quadratische Tafeln.

Baryumsalz, $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Krystallisirt in derben Prismen, die zu halbkugeligen Gruppen vereinigt sind.

Kupfersalz, $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Cu + 4H_2O$. Atlasglänzende, hellblaue Blätter.

Das Amid, $C_{10}H_{13} \cdot SO_2 \cdot NH_2$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in langen, flachen Nadeln, die bei 101—102° schmelzen.

Brom-*m*-Diäthylbenzol, $C_6H_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot Br(1, 3, 4 ?)$. Bei ungefähr 238° siedende Flüssigkeit.

Tetrabrom-*m*-Diäthylbenzol, $C_6(C_2H_5)_2Br_4$. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Prismen. Schmelzpunkt 74°.

Nitro-*m*-Diäthylbenzol, $C_6H_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot NO_2(1, 3, 4 ?)$ wurde durch Eintragen des Kohlenwasserstoffs in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure gewonnen. Es bildet eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die zwischen 280 und 285° unter beginnender Zersetzung siedet.

Trinitro-*m*-Diäthylbenzol, $C_6H(C_2H_5)_2(NO_2)_3$. Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff gewonnen. Krystallisirt aus Petroleumäther in kurzen, derben, gelben Prismen, die bei 62° schmelzen.

Amido-*m*-Diäthylbenzol, $C_6H_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot NH_2(1, 3, 4 ?)$ Aus dem Nitroderivat durch Reduction mittelst Eisen und Essigsäure erhalten. Farblose, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Flüssigkeit. Das salzsure Salz ist leicht löslich und krystallisirt in sehr langen büschelförmig vereinigten, wasserfreien Nadeln. Das durch Kochen mit Eisessig gewonnene Acetylderivat krystallisirt aus verdünntem Weingeist in sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 104° schmelzen.

m-Diäthylphenol, $C_6H_3 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5 \cdot OH(1, 3, 4 ?)$. Aus der Sulfonsäure durch Kalischmelzung dargestellt. Bei 225° siedende

in der Kälte nicht erstarrende Flüssigkeit. In Wasser wenig löslich. Diese Lösung giebt mit Eisenchlorid eine blaviolette Färbung, die auf Alkoholzusatz in Grün übergeht.

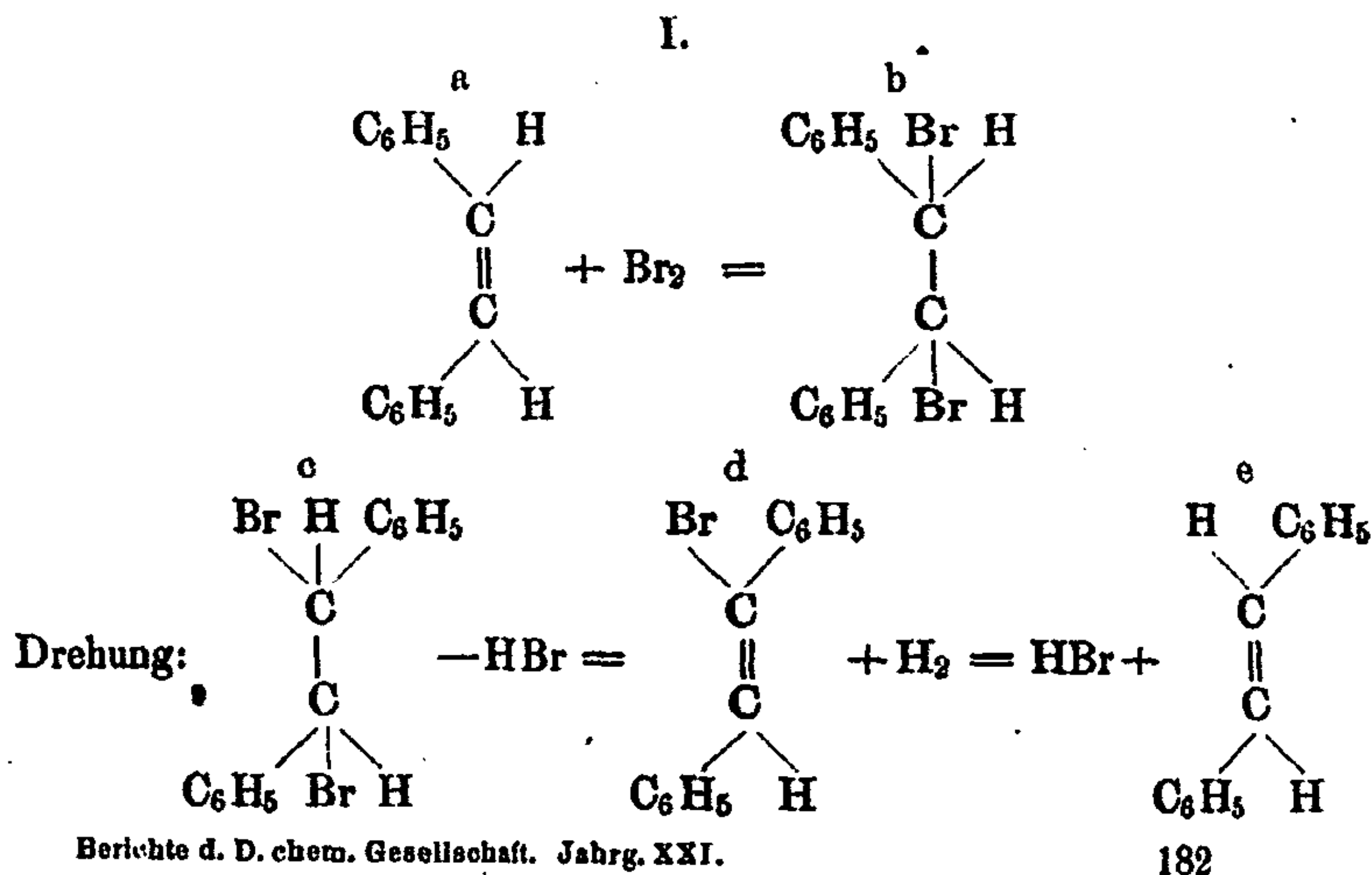
m-Aethylbenzoësäure, $C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$. Die durch Destillation mit Wasserdampf gereinigte Säure krystallisirt aus warmem Wasser oder verdünntem Weingeist in langen Nadeln, die bei 47° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich.

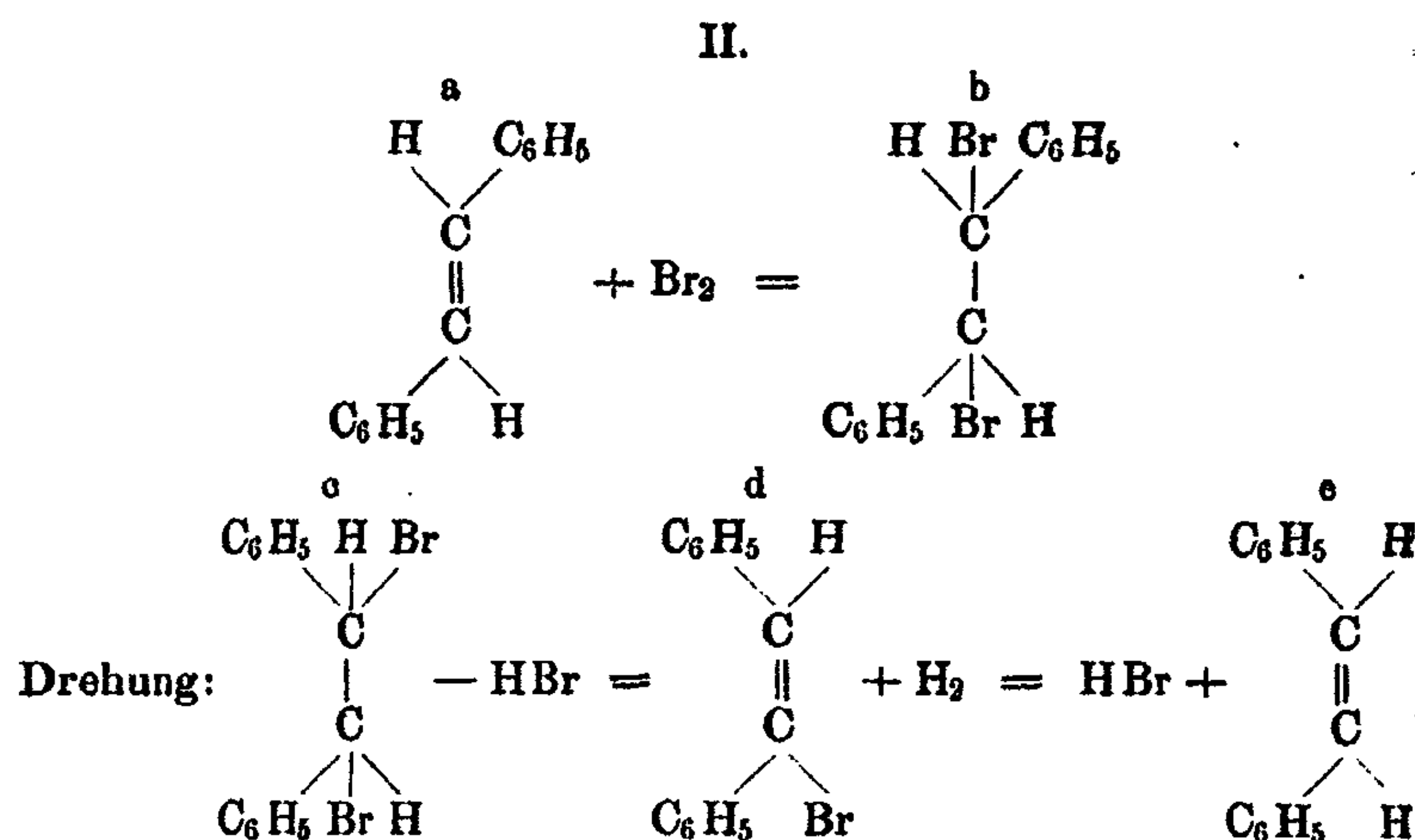
Ihr Calciumsalz, $(C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot CO_2)_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt in glänzenden, büschelig vereinigten Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

522. L. Aronstein und A. F. Holleman: Ueber das Stilben.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In Folgendem sind einige Versuche beschrieben, die sich, wie es scheint, nicht wohl mit der sinnreichen Theorie von Wislicenus erklären lassen. Ob die hier in Betracht kommenden Reactionen complicirter sind als sie scheinen, so dass Nebenwirkungen eintreten, welche den ursprünglichen Vorgang ganz ändern, wollen wir vorläufig dahingestellt lassen. Es seien also unsere Beobachtungen vom Standpunkte der Wislicenus'schen Anschauungen betrachtet. Nach diesen müssen zwei geometrisch isomere Stilbene bestehen können. Welche Configuration man auch für das bekannte Stilben annehmen möge, es schien auf folgende Weise möglich zu sein, vom einen isomeren bis zum anderen zu gelangen:





Stilben wurde also in ätherischer Lösung bei 0° in das Dibromid übergeführt und dieses mit der berechneten Menge einer halb normalen alkoholischen Kalilösung bis zur neutralen Reaction auf dem Wasserbade gekocht; hierdurch wurde nahezu die theoretische Menge Monobromstilben erhalten. Nun haben Limpricht und Schwanert¹⁾ bereits diese Verbindung durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zu gewöhnlichem Stilben reducirt, und wir haben diesen Versuch mit demselben Resultat wiederholt. Es ist dies ganz analog der Reduction der Brommaleinsäure (welche eine ähnliche Configuration hat wie II d) zu Fumarsäure, und die von Wislicenus dafür gegebene Erklärung²⁾ konnte daher auch hier ihre Anwendung finden, wenn man von der Annahme ausgeht, dass dem Stilben die axialsymmetrische Structur (IIa) zukommt. Man überzeugt sich nämlich leicht, dass das Monobromstilben II d durch Wasserstoffaddition, Drehung und nachherige Bromwasserstoffabspaltung wieder das Stilben II a, woraus es entstanden ist, zurückgeben muss.

Von der Erwägung ausgehend, dass die Abspaltung des Bromwasserstoffs nach vorhergegangener Wasserstoffaddition durch die alkalische Flüssigkeit bewirkt würde, benutzten wir bei einem folgenden Versuche als Reduktionsmittel Eisessig und Zinkstaub, doch auch hier wurde als einziges Reduktionsproduct Stilben vom Schmelzpunkt 124° erhalten. Es war nun immer noch möglich, dass das primär durch Reduction entstandene labilere plansymmetrische Stilben (II e) durch die in der essigsäuren Flüssigkeit doch immer anzu-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 72.

²⁾ Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung u. s. w. Ann. Chem. Pharm. 155, 34.

nehmende Bromwasserstoffsäure in die stabilere axialsymmetrische Modification (IIa) umgelagert wurde, gerade so, wie Maleinsäure beim Aufkochen mit verdünnten Säuren in Fumarsäure übergeht. Deshalb versuchten wir drittens ein neutrales Reductionsmittel und zwar eignete sich dazu Zinkstaub und Alkohol, wodurch in einigen Stunden bei der Siedehitze alles Brom eliminiert wurde; das Product war aber wieder Stilben. Aber auch hier war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Flüssigkeit durch Dissociation des Zinkbromids etwas Bromwasserstoffsäure enthielt¹⁾.

Diese Thatsachen sind, wie gesagt, nach Wislicenus zu deuten, wenn das Stilben die Configuration IIa hat. Hierfür spricht auch das durch Anschütz gefundene Entstehen des Stilbens bei der Destillation des Fumarsäurephenyläthers²⁾ sowie die durch Limpricht und Schwanert³⁾ beobachtete Bildung aus Toluylhydrat $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot C_6H_5$. Um daher ein isomeres Stilben Ia zu erhalten, wurde versucht, das Tolan direct zu Stilben zu reduciren. Es ist dies nun schon Barbier⁴⁾ gelungen; da er sich aber hierfür der Jodwasserstoffsäure bediente, war der Versuch für unsern Zweck ohne Werth. Wir versuchten deshalb durch Natrium und Alkohol zum Ziel zu gelangen, erhielten aber nur Dibenzyl. Besser diente unserem Zwecke Natrium und Methylalkohol, sowie Essigsäure und Zinkstaub, die beide dasselbe Resultat ergaben.

Die Reduction wurde so ausgeführt, dass Tolan in wenig Methylalkohol gelöst wurde und die kochende Lösung auf die $2\frac{1}{2}$ fache der theoretisch nothwendigen Menge Natrium gegossen und am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des Natriums gekocht wurde. Zinkstaub und Essigsäure wurden zur Einwirkung gebracht durch mehrstündiges Erhitzen bis zum gelinden Kochen.

Der nicht constante, zwischen 63° und 78° gelegene Schmelzpunkt des ausgezeichnet krystallisirenden Reductionsproducts deutete an, dass wir mit einem Gemisch zu thun hatten. Zahlreiche Krystallisationen aus Alkohol führten eine Spaltung herbei, wodurch einerseits

¹⁾ Da beim Bromiren von Stilben in ätherischer Lösung eine geringe Bromwasserstoffentwicklung kaum zu vermeiden ist, wurde noch der Möglichkeit gedacht, dass dadurch, angenommen, dass das gewöhnliche Stilben die Configuration Ia hat, dieses erst in IIa übergeht und erst dann Bromirung stattfindet. Man würde also, anstatt Ib, IIb erhalten haben, und es war dann ganz natürlich, dass dieses bei den weiteren Operationen Ia = IIe, d. i. gewöhnliches Stilben lieferte. Indessen wurde aus einer mit Bromwasserstoffgas versehenen ätherischen Stilbenlösung letzteres nach zweitägigem Stehen unverändert wieder zurückgenommen.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1945.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 64.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [5] 7, 515.

Tolan vom Schmelzpunkt 60° und andererseits Stilben vom Schmelzpunkt $121-123^{\circ}$ erhalten wurde. Dies letztere wurde noch durch den Schmelzpunkt seines Dibromids näher identificirt, welcher bei 233° lag. Beide Schmelzpunkte, sowie der vollständig gleiche Habitus der erhaltenen mit der bekannten Verbindung beweisen genügend, dass gewöhnliches Stilben vorlag¹⁾. Dibenzyl hatte sich nicht gebildet, die gebrauchten Verfahren scheinen daher geeignet zu sein, dreifach gebundenen Kohlenstoff in doppelt gebundenen zu verwandeln. Es soll versucht werden, ob sie auch auf andere Substanzen anwendbar sind, z. B. auf Acetylendicarbonsäure.

Nach dem erhaltenen Resultat muss dem Stilben die plan-symmetrische Configuration Ia zugeschrieben werden. Dadurch wird aber das Resultat der Reductionsversuche mit Monobromstilben völlig unverständlich; in der That sieht man hier statt der stabileren Configuration IIa, die nach der Theorie entstehen soll, stets die labilere Ia auftreten. Es schien uns daher angezeigt, zu prüfen, ob überhaupt die Wislicenus'sche Erklärungsweise vom Uebergange der Brommaleinsäure in Fumarsäure hier Anwendung finden könnte. Die folgenden Versuche machen dies unwahrscheinlich. Wir trachteten nämlich, durch directe Verbindung von Stilben mit Bromwasserstoff das Monobromdibenzyl zu erhalten, welches offenbar das hier anzunehmende Zwischenproduct ist. Zu seiner Darstellung wurde Stilben mit einer Lösung von Bromwasserstoffgas in Eisessig einige Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt. Es wurde so ein zähes Oel gewonnen, welches, nachdem es sorgfältig durch Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Soda von anhängender Säure befreit worden war, einer Brombestimmung nach zu ungefähr einem Drittel aus Monobromdibenzyl bestand. Alle drei Reductionsmittel, welche beim Monobromstilben angewandt waren, vermochten nicht diesem Producte das Brom zu entziehen; selbst stundenlang fortgesetztes Kochen mit concentrirtem alkoholischen Kali gab kein ganz bromfreies Product. Erst durch vierstündiges Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 190° wurde dem Oel alles Brom entzogen und so kein Stilben, sondern ein nicht krystallisirender Körper erhalten; dieser addirt Brom und ist daher vielleicht das isomere Stilben. Mit der Untersuchung dieser Verbindung sind wir noch beschäftigt und hoffen darüber bald nähere Mittheilungen machen zu können.

Breda. Laboratorium der Königl. Militär-Akademie.

¹⁾ Immerhin war es auffallend, dass Tolan und Stilben, die so verschiedene Löslichkeit in Alkohol besitzen, so schwierig von einander zu trennen waren. Wir haben uns aber durch Controlversuche davon überzeugt, dass ein künstlich dargestelltes Gemenge von den beiden reinen Substanzen sich ganz ebenso verhält.

523. A. F. Holleman: Ueber die Einwirkungsproducte von Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht auf Acetophenon.

[Zweite Mittheilung¹⁾.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In der vorigen Mittheilung wurde erwähnt, dass das Hauptproduct der Einwirkung von Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht auf Acetophenon eine Verbindung von der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ ist. Da die empirische Formel dieser Substanz $C_8H_5NO_2$ ist, sich also vom »Phenacyl« $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2$ —, oder C_8H_7O dadurch unterscheidet, dass 2 Wasserstoffatome desselben durch Stickoxyd ersetzt sind, so möchte ich, um das lästige Umschreiben meiner Substanz zu vermeiden, für dieselbe, anschliessend an diesen Namen, denjenigen von Diphenyldinitrosacyl vorschlagen. Das angebliche β -Nitrocymol heisst dann in Uebereinstimmung hiermit Di-*p*-tolyldinitrosacyl.

Die Moleculargrösse $C_{16}H_{10}N_2O_4$ wurde inzwischen noch bestätigt durch eine Raoult'sche Moleculargewichtsbestimmung²⁾ und auch wurde gefunden, dass sich aus 1 Molekül $C_{16}H_{10}N_2O_4$ 2 Moleküle Benzoësäure bilden können, wie die damals angenommene Structurformel $C_6H_5 \cdot CO(C_2N_2O_2)CO \cdot C_6H_5$ wahrscheinlich machte. Es wurden nämlich 0.500 g der Verbindung ein paar Stunden mit reiner Natronlauge gekocht, die erhaltene Lösung angesäuert und mit Aether die Benzoësäure extrahirt. Gewicht derselben 0.398 g gefunden; berechnet 0.401 g.

Es kam also jetzt auf die Erforschung der Structur der mittleren Gruppe $C_2N_2O_2$ an; und in erster Linie schienen dazu weitere Reductionsversuche geeignet, da ja Zinkstaub und Essigsäure schon zu *s*-Dibenzoyläthan geführt hatte. Es mochte aber nicht gelingen ein anderes Reductionsmittel zu finden, welches keine Spaltung des Moleküls bewirkte; so gab z. B. Zinnchlorür in alkoholischer Lösung Benzoësäure, ihren Ester und Blausäure; ebenso wurde durch Ferrohydroxyd momentan Berliner Blau gebildet. Schwefelwasserstoff griff die Verbindung fast nicht an.

Die Zersetzungen von Diphenyldinitrosacyl mit Säuren und Alkalien lieferten weitere Anhaltspunkte. Wie das Ditolyldinitrosacyl, so wird auch sein niedrigeres Homologe durch concentrirte Salzsäure gespalten, wenn man es circa zwei Tage am Rückflusskühler damit kocht. Nach dem Erkalten war die Flüssigkeit stark durchsetzt mit Benzoë-

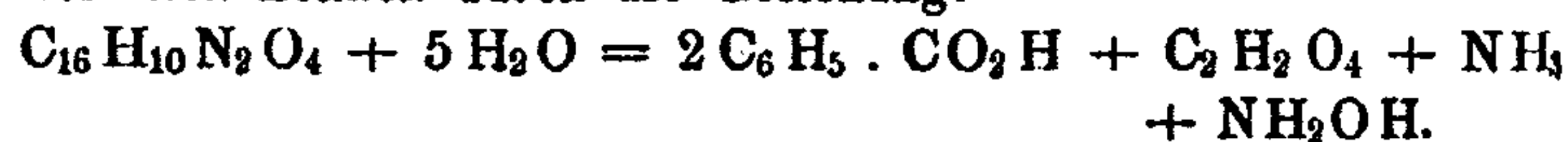
¹⁾ Erste Mittheilung: Diese Berichte XX, 3359. Leider habe ich versäumt dort den Schmelzpunkt vom α - α' -Diphenylpyrrol anzugeben. Er wurde gefunden bei 138.5°.

²⁾ Diese Berichte XXI, 860.

säurekrystallen, wovon abfiltrirt wurde. Das Filtrat wurde mit Ammoniak neutralisirt; mit Chlorcalcium entstand nun ein weisser Niederschlag, unlöslich in Essigsäure, löslich in Salzsäure, also oxalsaures Calcium. Dies wurde noch bestätigt durch Erhitzen mit Schwefelsäure, wodurch Kohlenoxyd und Kohlensäure sich bildeten; eine Kalkbestimmung endlich in dem auf 210° getrockneten Niederschlag gab 43.4 pCt. Calciumoxyd, berechnet für oxalsauren Kalk 43.75 pCt. Calciumoxyd.

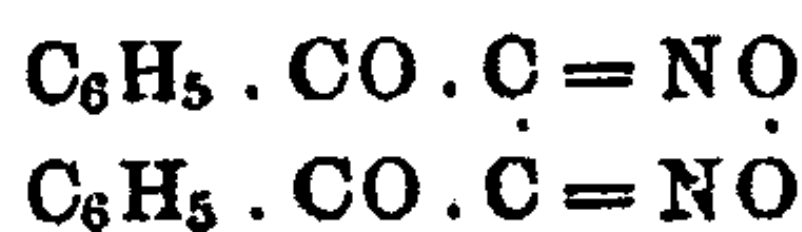
Sehr wahrscheinlich enthält das Filtrat von der Benzoësäure auch Hydroxylamin; auf ihre Anwesenheit wurde geschlossen, da die Flüssigkeit nach dem Neutralisiren momentan und intensiv Fehling'sche Lösung reducirte. Die reducirende Substanz war aus der sauren Lösung nicht durch Aether zu extrahiren oder durch Destillation daraus zu entfernen. Wird die Flüssigkeit alkalisch gemacht und dann gekocht, so verliert sie, ohne dass Harzbildung auftritt, ihr Reductionsvermögen und riecht nach Ammoniak. Aber auch vor dem Kochen roch die alkalisch gemachte Flüssigkeit danach; sie enthielt daher ursprünglich Salmiak.

Man würde also die besprochene Zersetzung von Diphenyldinitrosacyl vorstellen können durch die Gleichung:



Es scheint aber, dass sie in zwei Stufen vor sich geht. Denn wenn man Diphenyldinitrosacyl in concentrirter Schwefelsäure löst und diese Lösung in Wasser giesst, dann reducirt diese Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber, wenn sie kurze Zeit gekocht wird. Dasselbe lässt sich auch beobachten bei der Zersetzung mit Natriumalkoholat. Es wurden auf 1 $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ 2 Natrium genommen. Die Substanz löst sich in einer alkoholischen Lösung vom Alkoholat leicht mit rother Farbe auf. Die Reaction ist jetzt schwach alkalisch; und bald beginnt sich etwas Natriumbenzoat abzuscheiden. Hiervon wurde filtrirt und das Filtrat eingedampft, wonach eine rothe Masse zurückbleibt. Durch Ausziehen mit Aether gewinnt man hieraus etwas Aethylbenzoat. Der Rest wird in Wasser gelöst, angesäuert und nun wieder mit Aether extrahirt. Es geht darin eine rothe Substanz über, die nach Verjagung des Aethers als brauner stickstoffhaltiger Syrup zurückbleibt. Sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Kocht man sie aber einige Zeit am Rückflusskühler mit concentrirter Salzsäure, dann ist die kalt gewordene Flüssigkeit durch Benzoësäurekrystalle getrübt und das Filtrat davon reducirt nun schon in der Kälte sehr stark Fehling'sche Lösung und giebt, ammoniakalisch gemacht, mit Calciumchlorid einen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Es ist mir trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, das offenbar hier auftretende Zwischenproduct in reinem Zustande zu erhalten.

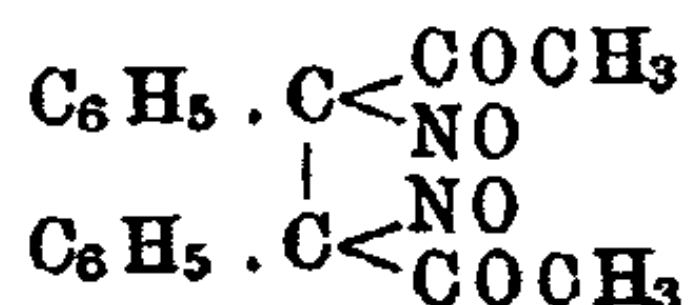
Durch die angeführten Zersetzungen des Diphenyldinitrosacyls sind nun zwei Anhaltspunkte gewonnen für die Beurtheilung der Structur der mittleren Gruppe $C_2N_2O_2$. Einmal deutet die Bildung von Blausäure bei der Reduction darauf hin, dass der Stickstoff direct an Kohlenstoff gebunden sein muss; ferner ist das Auftreten von Oxalsäure, welche wohl kaum anders als aus der Gruppe $C_2N_2O_2$ herkommen kann, ein Beweis dafür, dass die Kohlenstoffatome darin direct an einander gebunden sind, was auch schon wahrscheinlich gemacht war durch die Bildung von *s*-Dibenzoyläthan bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Die Structurformel



scheint am meisten geeignet, die bis jetzt bekannten chemischen Eigenschaften des Diphenyldinitrosacyls zu erklären ¹⁾.

Durch eine Synthese gelang es, diese Formel noch näher zu begründen. Hierbei wurde ausgegangen von Nitrosoacetophenon ²⁾; Hr. Dr. Claisen erlaubte mir bereitwilligst diese Verbindung auf ihr Verhalten zu oxydirenden Mitteln zu prüfen, wofür ihm hier mein bester Dank gebracht sei. Wenn man nämlich reines Nitrosoacetophenon in wenig Natronlauge löst und diese Flüssigkeit langsam in die zwanzigfache Menge Salpetersäure 1.4 spec. Gewicht bringt, so bildet sich anfänglich ein Oel, welches aber nach und nach zäher wird und nach ungefähr 24 Stunden nahezu fest geworden ist. Nach Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether wurde hieraus Diphenyldinitrosacyl erhalten. Es schmolz bei 87°, gab mit concentrirter Schwefelsäure schwach erwärmt eine rothbraune Lösung, woraus Wasser Benzoësäure fällte, kurz es zeigte ganz das-

¹⁾ Die leichte Abspaltung der Benzoylgruppen, die hier doch gewiss direct an Kohlenstoff gebunden sind, ist sehr auffallend; sie findet schon durch kaltes alkoholisches Kali statt. In Anbetracht dieser Reaction wäre es vielleicht doch noch möglich, dass die Diacetylverbindung von einem der beiden Benzildioxime von Auwers und V. Meyer (diese Berichte XXI, 784) die Structur



hätte. Es wäre dann ein Diketon, worin zwei Acetylgruppen an eine Gruppe $C_2N_2O_2$ gebunden sind, und die leichte Abspaltung von Acetyl wäre dann analog der von Benzoyl aus Diphenyldinitrosacyl. Man würde die Richtigkeit dieser Structurformel z. B. prüfen können durch einen Reduktionsversuch, wodurch dann die Stickoxydgruppen durch Wasserstoff ersetzt werden könnten.

²⁾ Diese Berichte XX, 656, 2194.

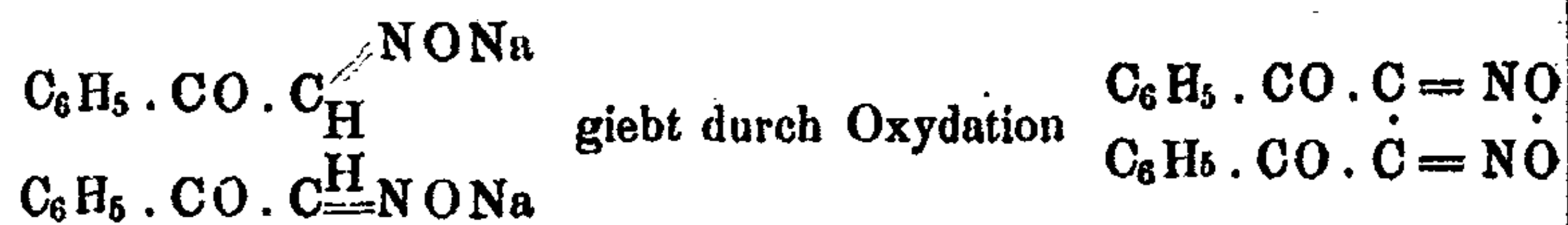
selbe Verhalten wie Diphenyldinitrosacyl, welches direct aus Acetophenon und Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht bereitet worden war.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0.2368 g Substanz gaben 18.9 ccm Stickstoff bei 18° und 767 mm Barometerstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_4$
N	9.32	9.52 pCt.

Man braucht übrigens zu dieser Synthese nicht von einem Nitrosoacetophenon auszugehen. Das directe Einwirkungsproduct von Acetophenon, Amylnitrit und Natriumäthylat, das rothbraune Natriumnitrosoacetophenon, hat man nur mit wenig Wasser anzurühren und diese Masse in Salpetersäure von der angegebenen Concentration zu bringen. Man kann diese Synthese also formuliren:



Diphenyldinitrosacyl und Anilin.

Es wurde früher erwähnt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Ditolyldinitrosacyl neben *p*-Toluylsäureamid Nadelchen gebildet werden vom Schmelzpunkte 162°, welche aber nicht näher untersucht werden konnten wegen der geringen Ausbeute. Daram wurde jetzt an seinem Homologen die Einwirkung von Anilin studirt, in der Hoffnung hierdurch leichter zu isolirbaren Spaltungsproducten zu kommen. In der That ist dies der Fall, doch muss genau nach folgender Vorschrift gearbeitet werden, weil man sonst die Gefahr hat, nur schmierige Massen zu bekommen. 5 g Diphenyldinitrosacyl werden mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Aether übergossen und hierzu 5 g Anilin in kleinen Mengen gefügt. Hierdurch geht alles mit hellrothgelber Farbe in Lösung; wonach man die Flüssigkeit noch ein paar Stunden am Rückflusskühler gelinde kocht. Bald sieht man prachtvolle Krystalle sich an der Kolbenwand festsetzen. Nach dem Erkalten der ätherischen Lösung wird sie von den Krystallen abgossen und mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, um überschüssiges Anilin zu entfernen. Der Aether wird danach gerade bis zur Trockne abdestillirt; es bleibt dann eine dunkelbraune Masse zurück, die in 25 ccm Eisessig durch Aufkochen schnell gelöst und durch Stellen des Kölbchens in Wasser schnell wieder abgekühlt wird. Man erhält so eine Krystallisation von schön glänzenden, braunen Nadelchen.

Die erst erwähnten Krystalle, die sich aus der ätherischen Lösung abgesetzt hatten, sind Benzanilid. Nach einmaligem Umkrystalli-

¹⁾ Rec. trav. chim. d. Pays-Bas 6, 78.

siren aus Alkohol schmolzen sie bei 160° , wie die genannte Verbindung.

Stickstoffbestimmung:

	Gefunden	Berechnet
N	7.2	7.1 pCt.

Die braunen Nadelchen zeigen ein sehr eigenthümliches Verhalten. Wenn man sie nämlich ganz gelinde erhitzt bis 100° und sie auf dieser Temperatur einige Zeit hält, werden sie gelbweiss, unter Verbreitung eines Geruches, der einigermaassen an den der Carbylamine erinnert. Wenn die Substanz jetzt aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird, ist sie nahezu weiss geworden und schmilzt bei 205° . Dieselbe Verwandlung findet auch sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur statt.

Die Reaction zwischen Diphenyldinitrosacyl und Anilin vollzieht sich im Verhältniss von 1 Molekül $C_{16}H_{10}N_2O_4$ auf 2 Moleküle Anilin, und hierbei wird 1 Molekül Benzanilid gebildet. Denn aus 1.47 g Diphenyldinitrosacyl und 1.86 g Anilin war aus ihrer ätherischen Lösung 0.82 g Benzanilid ausgeschieden; berechnet 0.96 g. Zurückgewonnen wurde 1.00 g Anilin, gebraucht 0.86 g, berechnet 0.93 g.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Diphenyldinitrosacyl und Essigsäureanhydrid.

Seinerzeit wurde das Ditolyldinitrosacyl mit Essigsäureanhydrid erhitzt, um zu prüfen, ob es etwa Hydroxylgruppen enthielte¹⁾. Es stellte sich heraus, dass beide Körper auf einander einwirken, aber dass die neu gebildete Substanz, dem Resultate der Analysen nach, die empirische Zusammensetzung hat von einem Additionsproduct von gleichen Molekülen des einen und des anderen Körpers. Die gleiche Beobachtung wurde auch hier beim Diphenyldinitrosacyl gemacht. Wenn man nämlich 1 Theil dieser Verbindung mit 6 Theilen Anhydrid ungefähr 6 Stunden auf $110-120^{\circ}$ erhitzt, ist Einwirkung eingetreten. Nach dem Erkalten wird in Wasser ausgegossen, und nachdem das noch vorhandene Anhydrid zersetzt ist, kocht man die gewonnene feste Substanz mit Aether aus, um etwas unangegriffenes Diphenyldinitrosacyl zu entfernen, wonach aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man gewinnt so schöne sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkte 149° . Die Ausbeute ist sehr gut, wenn ganz reines Material genommen wird.

Analyse:

- I. 0.2288 g Substanz gaben 0.0847 g Wasser und 0.5088 g Kohlensäure.
- II. 0.2895 g Substanz gaben 0.0890 g Wasser und 0.5366 g Kohlensäure.
- III. 0.2274 g Substanz gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 5° und 766 mm Barometerstand.

¹⁾ Rec. trav. chim. d. Pays-Bas I. 6, 82.

	I.	II.	III.	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2O_4 + (C_2H_5O)_2O$
C	—	60.59	61.10	60.60 pCt.
H	—	4.16	4.14	4.04 »
N	7.49	—	—	7.07 »

Eine Addition von Essigsäureanhydrid gehört wohl unter die selten vorkommenden Erscheinungen. Indessen soll auch diese neue Substanz eingehender untersucht werden; bis dahin sei auf Speculationen über seine Structur verzichtet.

Nebenproduct bei der Einwirkung von Salpetersäure,
specifisches Gewicht 1.4 auf Acetophenon.

In der ersten Mittheilung wurde ein solches erwähnt. Durch Umkrystallisation aus Eisessig und Auskochen mit Alkohol gewinnt man es leicht glänzend weiss, und mit dem Schmelzpunkte 179° . Die Analysen ergaben, dass es dieselbe empirische Zusammensetzung hat wie Diphenyldinitrosacyl:

- I. 0.2218 g Substanz gab 17.4 ccm Stickstoff bei 6° und 762 g mm Barometerstand.
- II. 0.2502 g Substanz gaben 0.0797 g Wasser und 0.5963 g Kohlensäure.
- III. 0.2169 g Substanz gaben 0.0685 g Wasser und 0.5170 g Kohlensäure.

	I.	II.	III.	Ber. für $C_8H_5NO_2$
C	—	65.00	65.00	65.31 pCt.
H	—	3.54	3.51	3.40 »
N	9.59	—	—	9.52 »

Da einerseits die Substanz sich beim Erhitzen zersetzt, andererseits in Essigsäure schwer löslich ist, konnte weder die Dampfdichte, noch das Moleculargewicht nach der Raoult'schen Methode bestimmt werden.

Im Allgemeinen ist diese Verbindung viel schwerer angreifbar als Diphenyldinitrosacyl. Wie dieses wird auch jene durch Kochen mit Kali oder durch Erwärmen mit Schwefelsäure zersetzt unter Bildung von Benzoësäure. Analyse des Silbersalzes: 47.1 Silber, berechnet 47.2. Bei der Behandlung mit Kali entwich Ammoniak. Die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure dagegen gab hier kein *s*-Dibenzoyläthan. Das einzige greifbare Product war Ammoniak. Nach zweitägigem Kochen mit concentrirter Salzsäure wurde fast die ganze Menge unverändert zurückgewonnen; nur wenig Benzoësäure war gebildet. Ebenso wird sie durch Anilin nur sehr langsam angegriffen. Auch hier muss die weitere Untersuchung Klarheit bringen.

Die Prüfung, ob andere Ketone auch im Stande sind, ähnliche Verbindungen, wie die hier beschriebenen, zu bilden, möchte ich mir noch einige Zeit vorbehalten.

Amsterdam. Universitätslaboratorium.

524. B. Rayman: Zur Constitution der Glykosen.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In seinem ausgezeichneten Werke: »Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate« (Breslau 1888) hat Hr. Prof. B. Tollens die Alkylenoxydbindung bei den Glykosen für wahrscheinlicher angenommen, als die näher liegende Aldehyd- resp. Acetonformulirung. Gegen die Aldehydnatur der Glykosen spricht nach der Meinung des Hrn. Verfassers der Umstand, »dass die Glykosen (Traubenzucker u. s. w.) sich an der Luft nicht oxydiren, was voraussichtlich der Fall sein würde, wenn diese Körper wahre Aldehyde wären, ferner das Ausbleiben der Schwefligsäure-Fuchsin-Reaction. Diese Anschauung wird wörtlich von anderen Chemikern getheilt. Dagegen lässt sich nun folgendes einwenden: es liegt keineswegs in der Definition der Aldehydfunctio eine Oxydationsfähigkeit an der Luft, ja es sind viele Fälle bekannt, wo die Aldehyde sogar kräftigen Oxydationsmitteln starken Widerstand leisteten.

Es kommen in der Natur viele Aldehyde vor, welche entschieden als Oxydationsproducte (Vanillin) complicirter Verbindungen anzusehen sind, und diese werden da nicht weiter oxydirt. Gechlorte Aldehyde werden nur langsam oxydirt (Judson, Diese Berichte III, 785). Aromatische Hydroxyaldehyde widerstehen selbst kräftig oxydierenden Körpern.

So schreiben die Hrn. Tiemann und Parrisius (Diese Berichte XIII, 2375): Die aromatischen Oxyaldehyde sind in wässriger Lösung nur äusserst schwierig zu oxydiren; und Hr. Hantzsch (Journ. f. prakt. Ch. [2], 22, 470): Oxydationsmitteln gegenüber sind die drei untersuchten Aldehyde (vom Hydrochinon derivirende Aldehyde) ausserordentlich stabil etc. Der Nitrobenzaldehyd ist gegen den Sauerstoff der Luft beständiger als der Benzaldehyd (Bertagnini). Ja selbst bei Acetaldehyd wird bei geeigneter Oxydation eher die beständigere Methylgruppe oxydirt (zu Glyoxal) als die COH-Gruppe.

Aus diesen Beispielen folgt, dass Aldehyde, deren COH-Gruppe mit negativen Radicalen, oder aber mit Radicalen in Verbindung steht, welche mit negativen Elementen versehen sind, weniger oxydationsfähig sind. Die Grenzen dieses Einflusses sind uns nicht bekannt. Die Glykosen, als Aldehyde betrachtet, haben eine COH-Gruppe in Verbindung mit Radicalen, die reichlich mit Sauerstoff beladen sind; es kann also bei ihnen eine geringere Oxydationsfähigkeit vorausgesetzt werden, welche vielleicht auch das Ausbleiben der Schwefligsäure-Fuchsin-Reaction bedingen kann.

Dieser Einfluss von negativeren Radicalen ist bei vielen Reactionen bemerkbar. Man vergleiche nur die Reaction des Aethylenglycols mit

Chlorwasserstoffsäure: die Einwirkung des ersten Moleküls geht ziemlich leicht von statten, ist einmal ein Chloratom im Molekül, so wird die Reaction des Chlorhydrins mit Chlorwasserstoffsäure fast so erschwert, wie die ähnliche Reaction bei den Säuren.

Was nun weiterhin die Alkylenoxydbindung betrifft, so scheint mir eine solche Hypothese bis heute gar nicht nöthig. Die Rhamnose (Isodulcirt) ist mit der Dextrose krystallographisch und chemisch sehr analog, ihre Verwandtschaft zu Wasser ist auffallend; nach allen Hypothesen (nach der Aldehyd- und auch nach der Alkylenoxyd-configuration der Hrn. Tollens und Sorokin) muss dem Hydrate am Endkohlenstoffe die Form $\text{CH}(\text{OH})_2$ zugeschrieben werden (dies kann man auch aus den Alkoholaten urtheilen). Beim Uebergange des Hydrates in die wasserlose Form $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$ wird eher Wasser aus den zwei an einem Kohlenstoffatome sich befindenden Hydroxylen austreten und die COH-Form bilden, als eine Lactonbindung eingehen.

Herr Sorokin bespricht in seiner schönen Arbeit (Journ. russ. Gesellsch. XX, S. 235 und Journ. für prakt. Chemie 37, 313) die eigenthümliche verschiedene Eigenschaft des einen Glykose-Hydroxyles, welches leichter in gewissem Sinne reagirt als die anderen Hydroxylo. Er sagt: »So lange man die Dextrose als einen Aldehyd betrachtete, konnte man annehmen, dass die Eigenthümlichkeit dieses Hydroxylo durch die Nähe der Aldehydgruppe bedingt werde, und wurde eine solche Meinung von Claesson auch ausgesprochen. Allein in der Lävulose sind, wenn man die Ketonformel annimmt, dem Carbonyl zwei Hydroxylo benachbart, man konnte daher glauben, dass sie sich beide von den übrigen unterscheiden würden; doch verhält sich die Lävulose der Dextrose ganz ähnlich und bildet eine der Acetochlorglycose entsprechende Verbindung.« Dagegen kann nur eingewendet werden, das Phosgen hätte zwei Chloratome, entschieden desselben Werthes, und dennoch reagire nur eines mit Alkoholen; das zweite verliere durch den Eintritt des Alkyloxylo an der ursprünglichen Energie. Das Thionylchlorid dagegen reagirt, obzwar dem Phosgen-gase der Formel nach analog, zugleich mit beiden seinen Chloratomen gegen die Alkohole.

Die Aldehyd- und Ketonformel als Formeln erklären die Hauptreactionen der Glykosen, und man ist nicht im Rechte, meiner Meinung nach, um Reactionen, die vielleicht tiefere Gründe haben, zu erklären, gleich die Formeln zu wechseln.

526. Ludwig Wilhelm Winkler: Die Bestimmung des
im Wasser gelösten Sauerstoffes.

(Vorgelegt in der k. ung. Akademie der Wissenschaften durch
Herrn Prof. C. v. Than, am 16. April 1888.)

[Eingegangen am 2. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.]

Die zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffes angewandten Methoden, als Bunsen's¹⁾ gasometrisches Verfahren oder die Schützenberger'sche Titrirung²⁾ mit Natriumhydrosulfit, sind ihrer schwierigen Ausführbarkeit wegen für die Praxis nicht gut geeignet.

Das von Mohr empfohlene Verfahren³⁾ mit Ferrosulfat ist wohl einfach, allein nach vergleichenden Untersuchungen verschiedener Forscher^{4) 5) 6)} nicht genügend präcis.

In Anbetracht dieser Umstände machte mich Hr. Prof. v. Than darauf aufmerksam, dass es werthvoll wäre, eine Methode ausfindig zu machen, mit deren Hilfe sich im Wasser gelöster Sauerstoff rasch und pünktlich bestimmen liesse. Mit seiner Unterstützung arbeitete ich zu genanntem Zwecke die unten beschriebene Methode aus, die wesentlich im Folgenden besteht:

Man oxydirt durch den in einer gewogenen Menge Wasser gelösten Sauerstoff überschüssiges Manganhydroxyd in Gegenwart von Alkali zu Manganihydroxyd. Hernach setzt man zur Flüssigkeit Jodkalium und Salzsäure, wobei sich eine dem gelösten Sauerstoff äquivalente Menge Jod ausscheidet. Dieses titirt man mit Natriumthiosulfat-Lösung, woraus sich die Sauerstoffmenge genau berechnen lässt.

Zur Ausführung wendet man eine ungefähr zweimal normale Manganochlorid-Lösung an (in 100 ccm 40 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Man achte darauf, dass das Manganochlorid nicht mit Eisen verunreinigt sei. Aus einer angesäuerten Jodkaliumlösung scheidet es höchstens Spuren von Jod aus.

¹⁾ Bunsen, Gasometrische Methoden, II. Aufl., S. 18. Zur Auskochung der im Wasser gelösten Gase construirten auch Reichardt, Jacobsen und Behrens Apparate. Zeitschr. f. analyt. Chem. XI, S. 271 und Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) XIX, S. 409.

Compt. rend. 75, 879. Bull. Soc. chim. Par. XIX, 152 und XX, 145.

³⁾ Mohr-Classen, Titrimethode VI. Aufl., S. 255.

⁴⁾ König und Mutschler, diese Berichte X, 2017.

⁵⁾ Tiemann und Preusse, diese Berichte XII, 1768.

⁶⁾ König und Krauch, Zeitschr. f. analyt. Chem. XX, 259—282.

Weiterhin bereite man eine concentrirte Natriumhydroxyd-Lösung. Das käufliche Natriumhydroxyd ist seines Nitrit-Gehaltes wegen ungeeignet. Man kocht die Lauge in gewohnter Weise aus krystallisiertem Natriumcarbonat mit Calciumhydroxyd, am zweckmässigsten in einer Silber-Schale. Zu beachten ist, dass hauptsächlich die Verbrennungs-Producte des Leuchtgases mit der Lauge nicht in Berührung kommen, weil die Lauge dadurch mit viel salpetriger Säure verunreinigt wird. Man concentrirt die Lauge in einer Silberschale, bis sie ungefähr achtmal normal geworden. In einem Theile des so gewonnenen Natriumhydroxydes löst man Jodkalium auf; in 100 ccm etwa 10 g. Der Rest der Lauge ist auch nöthig und in geeigneter Weise aufzubewahren. Eine verdünnte, mit Salzsäure übersättigte Probe der jodkaliumhaltigen Natriumhydroxydlösung bläue eine Stärkelösung nicht sogleich; auch enthalte sie wenig Carbonat.

Die Bestimmungen führt man in starkwandigen mit gut eingeschliffenen Glasstöpseln versehenen, ungefähr 250 ccm fassenden Flaschen aus, deren Inhalt man genau bestimmt. Die Flasche füllt man vollständig mit dem zu untersuchenden Wasser an; dieses einfach in die Flasche zu giessen kann nur in dem Falle erlaubt werden, wenn das Wasser mit Luft gesättigt ist, entgegengesetzten Falles hat man das Wasser so lange durch die Flasche zu leiten, bis eine vollständige Erneuerung desselben anzunehmen ist. Die Reagentien sind sogleich in die Flasche einzuführen. Man benützt hierzu mit langem, engen Stiele versehene Pipetten von ungefähr 1 ccm Inhalt, welche man in das Wasser bis nahe an den Boden des Gefässes einsenkt. Vorerst trägt man eine Pipette von der jodkaliumhaltigen Natriumhydroxyd-Lösung ein, hernach eine solche von der Manganosalz-Lösung. Man verschliesst die Flasche mit der Vorsicht, dass keine Luftblasen in ihr zurückbleiben und wendet sie einigemale um, um ihren Inhalt zu mischen. Es schwimmt ein dichter, flockiger Niederschlag in der Flüssigkeit, welcher sich rasch absetzt. Wenn der Niederschlag (nach Verlauf einiger Minuten) sich soweit gesetzt hat, dass der obere Theil der Flüssigkeit in der Flasche klar erscheint — wenn die Zeit nicht drängt, ist es gerathener, den Niederschlag vollständig setzen zu lassen — öffnet man die Flasche und trägt mit einer langstieligen Pipette ungefähr 3 ccm reine rauchende Salzsäure ein. Man verschliesst die Flasche abermals und mischt ihren Inhalt; der Niederschlag löst sich rasch und man erhält eine vom Jod gelb gefärbte Flüssigkeit, in welcher das Jod in bekannter Weise mit Natriumthiosulfat gemessen wird.

In der Praxis wird eine $\frac{1}{100}$ normale Thiosulfat-Lösung am zweckmässigsten sein, einem jeden ccm entsprechen 0.055 825 ccm Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Druck).

Man erhält die in 1000 ccm Wasser gelöste Sauerstoff-Menge (A) in ccm, wenn man in die Formel die entsprechenden Werthe einsetzt:

$$A = \frac{0.055825 \cdot n \cdot 1000}{v}$$

n bedeutet die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter von der $\frac{1}{100}$ Normal-Lösung, v das Volum der Flasche in Cubikcentimeter.

Da Manganocarbonat dem Sauerstoffe gegenüber sich indifferent verhält, müssen wir bei jenem Wasser, welches bedeutendere Mengen Kohlensäure enthält, mehr Reagens anwenden. Für eine Flasche Brunnenwasser genügen gewöhnlich 2—2 Pipetten Reagens, auch bei an Sauerstoff reichem Wasser wenden wir 2—2 Pipetten Reagens an¹⁾. Je grösser die Menge des überschüssigen Manganhydroxydes ist, um so leichter setzt sich der Niederschlag.

Die Genauigkeit der Methode mögen folgende Bestimmungen illustriren:

Ausgekochtes destillirtes Wasser wurde mit von Kohlensäure und Ammoniak befreiter Luft gesättigt. Die Flaschen wurden in Zwischenräumen von 10 Minuten in geeigneter Weise mit dem mit Luft gesättigten Wasser gefüllt. Sowohl das mit Luft zu sättigende Wasser, als auch die Flaschen standen in einem eigens zu diesem Zwecke hergerichteten Wasserbade (von ca. 100 Liter Inhalt), um die Temperatur möglichst constant zu erhalten.

Es wurden zwei Reihen von Bestimmungen bei verschiedenem Barometerstand ausgeführt. Zum Zwecke der Vergleichbarkeit der Resultate bezieht man dieselben auf gleichen normalen Barometerstand (760 mm). Man berechnet dies auf Grund des Henry-Dalton'schen Gesetzes mit Hülfe folgender Formel:

$$C = A \cdot \frac{760 - f}{B - f}$$

wo A die Menge des in 1000 ccm Flüssigkeit gelösten Gases, f die der Temperatur entsprechende Dampf-Tension, B den auf 0° reducirten Barometerstand bedeutet. Die so gewonnenen Zahlen bedeuten, wieviel Cubikcentimeter Gas (C) durch 1000 ccm Flüssigkeit bei 760 mm Barometerstand absorbirt werden.

Es muss hervorgehoben werden, dass im Werke Bunsen's²⁾ zur Berechnung jener Absorptions-Coëfficienten, deren Bestimmung in

¹⁾ Es wird nicht in Betracht genommen, dass die in den Reagentien gelöste Sauerstoffmenge nur eventuell dieselbe ist, wie die in dem zu untersuchenden Wasser; aber der Unterschied kann in den meisten Fällen nur ein kleiner sein, und in Anbetracht dessen, dass die Reagenzmenge beiläufig ein Procent der ganzen Flüssigkeit ausmacht, ist es leicht begreiflich, dass dadurch nur ein unbedeutender Fehler begangen wird.

²⁾ Bunsen, Gas. Meth., II. Aufl., 230.

ähnlicher Weise ausgeführt wurde, wie diese Messungen (also nicht im Absorptiometer) eine andere Formel angegeben ist. Auf unseren Fall angewendet ist die Formel die folgende:

$$C = A \frac{760}{B}$$

Nach meiner bescheidenen Ansicht wäre diese Formel unrichtig; die mit Hilfe dieser Formel berechneten Werthe werden, falls wir die Bestimmungen bei gleicher Temperatur, aber bei verschiedenem Barometerstand ausführen, nicht identisch sein.

Die von Flüssigkeiten absorbirte Gasmenge hängt bei derselben Temperatur von dem Drucke des Gases ab und ist demselben proportional. Es ist also bei der Berechnung nöthig, dass die der Temperatur entsprechende Dampftension vom beobachteten Barometerstand subtrahirt werde, die Differenz entspricht dem Drucke des trockenen Gases; und da wir suchen, wieviel in jenem Falle absorbirt wird, wenn der Druck des Gases und des Dampfes zusammen dem einer 760 mm hohen Quecksilbersäule gleich ist, so müssen wir auch von den 760 mm dieselbe Tension subtrahiren.

Zwar ist der Unterschied im Falle, dass wir die Bestimmungen bei niedriger Temperatur und in der Nähe des normalen Barometerstandes ausführen, ob wir zu den Berechnungen die eine oder die andere Formel benützen, nicht gross, trotzdem ist es aus principiellen Gründen wichtig die richtige Formel zu benutzen.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt:

Barometerstand auf 0° reducirt = 7461 mm

Temperatur = 16.83° C.

1 ccm Thiosulfatlösung . . . = 0.070956 ccm Sauerstoff.

Wasser in ccm	Verbrauchte Thiosulfat- lösung ccm	Entspricht Sauerstoff in ccm	In 1000 ccm Wasser Sauerstoff ccm	In 1000 ccm Wasser, Sauer- stoff bei 760 mm Barometer- stand ccm
238.4	22.61	1.6043	6.7295	6.857
233.1	22.07	1.5660	6.7181	6.846
233.3	22.07	1.5660	6.7123	6.840
240.8	22.81	1.6185	6.7213	6.849
220.2	20.83	1.4780	6.7121	6.840
252.9	23.89	1.6951	6.7021	6.829

Mittel = 6.844 ± 0.014 (= 0.20 pCt.) ccm. Sauerstoff in 1000 ccm.

Barometerstand auf 0° reducirt = 739.0 mm
 Temperatur = 16.90° C.
 1 ccm Thiosulfatlösung . . . = 0.070956 ccm Sauerstoff.

Wasser in ccm	Verbrauchte Thiosulfat- lösung ccm	Entspricht Sauerstoff in ccm	In 1000 ccm Wasser Sauerstoff ccm	In 1000 ccm Wasser, Sauer- stoff bei 760 mm Barometer- stand ccm
238.4	22.37	1.5873	6.6581	6.851
233.1	21.82	1.5438	6.6420	6.834
233.3	21.77	1.5447	6.6211	6.813
240.8	22.62	1.6050	6.6654	6.858
220.2	20.64	1.4645	6.6509	6.844
252.9	23.60	1.6746	6.6214	6.813

Mittel = 6.836 ± 0.022 (= 0.33 pCt.) ccm Sauerstoff in 1000 ccm.

Der Mittelwerth der zwei Bestimmungsreihen ist der folgende: bei 16.87° C. und 760 mm Barometerstand enthalten 1000 ccm mit Luft gesättigtes destillirtes Wasser 6.840 ccm Sauerstoff absorbirt.

Wenn wir aus dieser Zahl, den partialen Druck des in der Luft enthaltenen Sauerstoffes (20.96 pCt.) in Betracht genommen, den Absorptionscoefficienten berechnen, so finden wir bei 16.87° C. als Absorptionscoefficient 0.03263. Nach Bunsen ist bei 17° der Absorptionscoefficient 0.02914, was einem Unterschied von etwa 12 pCt. entspricht.¹⁾

¹⁾ Bunsen definiert den Absorptionscoefficienten, wie folgt: »Wir nennen die auf 0° und 0.76 m Quecksilberdruck reducirt Gasvolumina, welche von der Volumeneinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruck 0.76 m absorbirt worden, Absorptionscoefficienten.« Diese Definition ist nicht ganz präcis, weil wir nicht wissen, wie der Ausdruck »unter dem Quecksilberdruck 0.76 m absorbirt werden« zu verstehen ist. Soll der Druck des trockenen Gases oder sammt der Tension 0.76 m betragen? Die vermittelst des Absorptometers bestimmten Coefficienten drücken aus, — wie aus den Berechnungen ersichtlich — wie viel absorbirt wird, wenn der Druck des trockenen Gases 760 mm beträgt; jene Coefficienten dagegen, welche nicht mit dem Absorptometer bestimmt worden sind, wollen — abgesehen von der Fehlerhaftigkeit der Formel — die bei normalem Barometerstand absorbirte Gasmenge ausdrücken. Die Definition in ihrer ersteren Auffassung kann praktischer sein, in der letzteren dagegen ist sie — nach meiner bescheidenen Ansicht — natürlicher. Auch unter dem obigen Werth 0.03263 ist die bei 760 mm Barometerstand absorbirte Gasmenge zu verstehen und so mit dem

Dass die Bestimmungen Bunsen's nicht fehlerfrei sind, halten schon König und Krauch für wahrscheinlich; hierauf bezieht sich in ihrer schönen Arbeit hauptsächlich folgende Stelle¹⁾: »Wir glauben daher aus diesen Versuchen annehmen zu müssen, dass die von Bunsen berechneten Absorptionscoëfficienten der Luft für destillirtes Wasser nicht unter allen Umständen maassgebend sind.«

Nach vielen Versuchen bin ich zur festen Ueberzeugung gekommen, dass die vermittelt der jodometrischen Methode bestimmten Werthe der Wahrheit entsprechen und die Bestimmungen Bunsen's fehlerhaft sind. Als Beleg führe ich hier nur folgendes an.

Durch Titiren wurde bestimmt, wie viel Sauerstoff in mit Luft gesättigtem Wasser in der Nähe von 24° enthalten ist. Die Resultate sind die folgenden:

Barometer auf 0° reducirt . . . = 742.9 mm
1 ccm Thiosulfatlösung . . . = 0.10314 ccm Sauerstoff.

t	Wasser in ccm	Verbrauchte Thiosulfat- lösung ccm	Entspricht Sauerstoff in ccm	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ccm	In 1000 ccm Wasser, Sauer- stoff bei 760mm Barometer- stand ccm
23.45°	233.1	13.32	1.3738	5.8937	6.033
23.55	233.3	13.22	1.3685	5.8444	5.983
23.60	240.8	13.68	1.4110	5.8594	5.998
23.80	220.2	12.46	1.2851	5.8361	5.975
24.00	252.9	14.28	1.4728	5.8238	5.962

Mittel = bei 23.64° C. 5.990 ccm Sauerstoff in 1000 ccm Wasser.

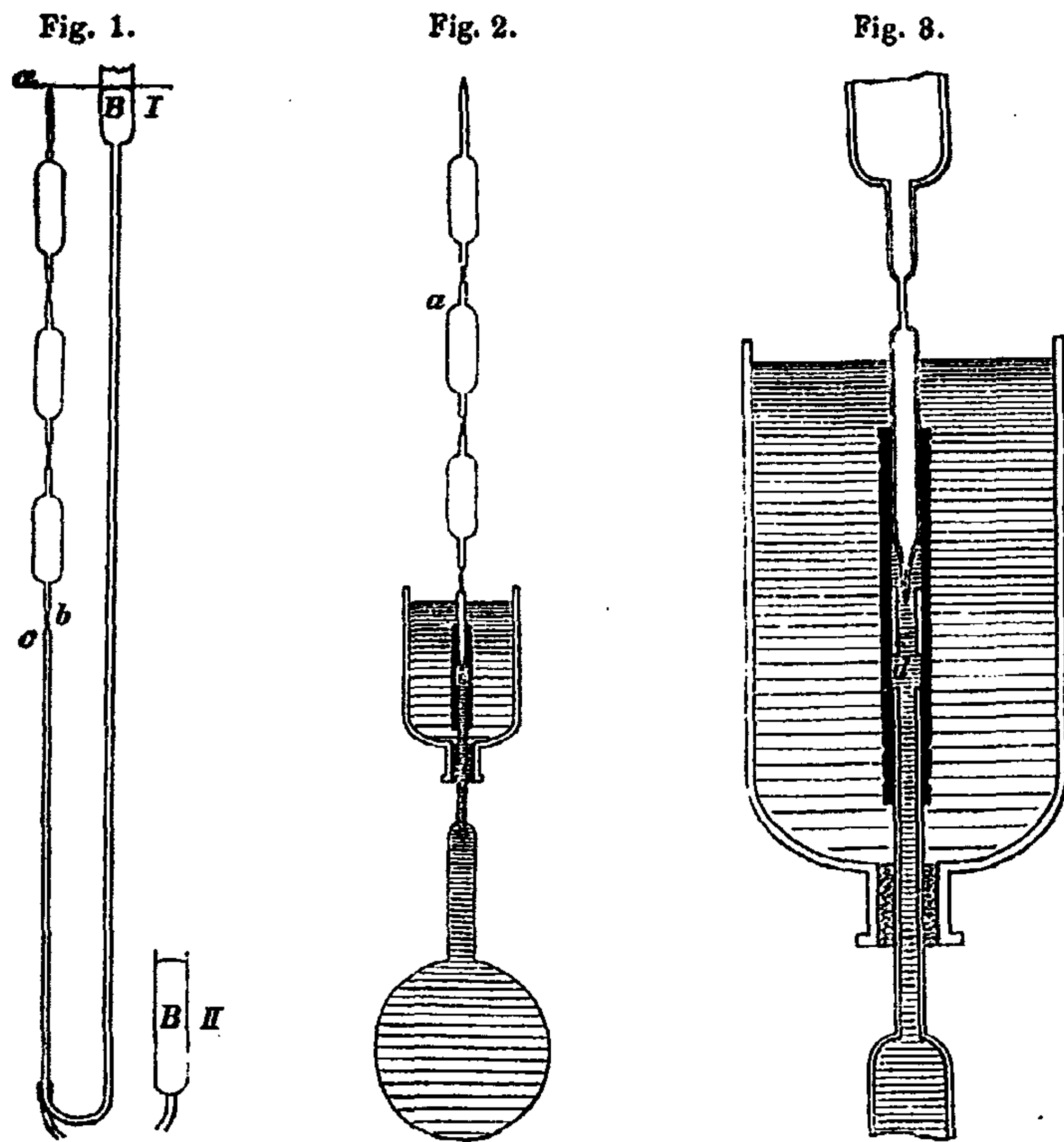
Andrerseits wurde durch Auskochen der Luftgehalt des Wassers bestimmt in der Nähe derselben Temperatur.

Die zum Auskochen der im Wasser gelösten Gase üblichen Apparate habe ich nicht für genügend sicher gefunden; in Anbetracht dessen construirte ich einen Apparat, vermittelt dessen ich nur die im Wasser gelöste Luft und zwar sehr annähernd deren ganze Menge erhalten zu haben glaube.

Werthe Bunsen's, welcher, den Absorptionscoëfficienten des Stickstoffs als Grundlage genommen, berechnet ist, eigentlich nicht vergleichbar. Der Unterschied ist natürlicherweise noch bedeutender, wenn wir berechnen, wie viel dann absorbirt wird, wenn der Druck des trockenen Gases 760 mm beträgt; in diesem Falle ist der Coëfficient 0.03326 und zeigt von Bunsen's Werth einen Unterschied von 14.8 pCt.

¹⁾ Zeitschrift für analyt. Chem. XIX, 267.

An das Ende einer meterlangen Glasröhre sind drei übereinander stehende Glasgefäße angeschmolzen, die Gefäße besitzen einzeln einen Inhalt von ungefähr 50 ccm und sind miteinander durch capillar ausgezogene Röhren verbunden (Fig. 1). Das ganze Gefäßsystem muss luftleer gemacht werden, was ich dadurch erreichte, dass ich mittelst einer Asphaltkautschukröhre ein trichterähnliches Gefäß (*B*) mit dem Ende der langen Röhre verband. Nun wurde der ganze Apparat mit Quecksilber gefüllt und nachher bei *a* genau über dem Niveau des Quecksilbers die capillare Röhre abgeschmolzen. (Lage I) Wenn



wir nun das Gefäß *B* in genügend tiefe Lage bringen (Lage II), so entsteht in den Gefäßen, wie in einem Barometer luftleerer Raum. Da Quecksilber Gase absorbiert enthält, ferner auch an der Glaswandung Luft haftet, wurde das Gefäß *B* mehrere Male gehoben und gesenkt und endlich, das bei *A* angesammelte Gasquantum durch Öffnen der capillaren Röhre entlassen und nun erst die Röhre endgültig zugeschmolzen. Nachdem dieses beendet, wurde das Gefäß *B* in tiefe Lage versetzt, so dass das Quecksilber ungefähr bei *c* zustehen kommt, und dann die Röhre bei *b* ebenfalls abgeschmolzen.

Das mit Luft gesättigte Wasser wurde noch im Wasserbade in beiläufig 1000 ccm grosse Ballons überführt. Am engen Halse des Ballons wurde ein trichterförmiges Glasgefäss befestigt, hierauf die luftleere Röhre vermittelst einer dickwandigen Kautschukröhre verbunden — dazwischen das Stückchen Glasrohr *c* angebracht, der Art, wie es aus der Zeichnung ersichtlich (Fig. 2 und 3). Der Trichter wurde mit Wasser gefüllt und das Ende der Capillarröhre, indem das kurze Glasrohr *c* mit einer Zange festgehalten und das Glasrohrsystem seitwärts geneigt wurde, abgebrochen, wodurch die Verbindung zwischen der luftleeren Röhre und dem Ballon hergestellt wurde. Hierauf wurde das Wasser durch 3 Stunden heftig gekocht, nachher das Kochen derart regulirt, dass wenn bei *d* das Kautschukrohr zusammengesprengt wurde, das Wasser beiläufig bis *a* zu stehen kam, und dann das erste Rohr abgeschmolzen.

Nach wiederholtem 3 Stunden langem Kochen, was durch abwechselnd stärkeres Erhitzen des Kolbens und der zweiten Röhre erreicht wurde, war anzunehmen, dass das im Wasser enthaltene sämtliche Gas entwichen wäre, und jetzt wurde auch die zweite Röhre abgeschmolzen. Auch in diesem Gefässe waren regelmässig 0.5 ccm bis 1.0 ccm Gas enthalten.

Die dritte Röhre wird nach 24 Stunden abgeschmolzen, wenn das Wasser schon gänzlich erkaltet ist. Dies dient nur zur Controlle, ob das Auskochen vollständig war und ob der ganze Apparat gut schliesst. Die Röhre unter Quecksilber geöffnet füllt sich fast vollständig; das enthaltene Gasvolum beträgt kaum 0.05 ccm.

Die Bestimmung des Volums und die Zusammensetzung des Gases wurde nach der von Bunsen festgesetzten sehr präzisen gasometrischen Methode ausgeführt. Die Daten sind die folgenden:

t	Wasser in ccm	Gewonnenes Gas in norm. ccm	Barometerstand auf 0° reducirt mm	In 1000 ccm Wasser enthaltene Gasmenge ccm	Aus 1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometerstand ccm	Sauerstoffgehalt in pCt.	Aus 1000 ccm Wasser gewonnener Sauerstoff bei 760 mm Barometerstand ccm
24.10	1209.3	20.68	741.2	17.101	17.548	33.81	5.933
23.85	1091.5	18.90	740.3	17.316	17.791	33.67	5.933
24.05	1209.3	20.80	748.3	17.200	17.477	33.73	5.895
24.65	1209.3	20.74	751.5	17.150	17.350	33.69	5.845

Mittel = bei 24.24° C. 5.916 ccm Sauerstoff aus 1000 ccm Wasser.

In den Gasgemischen war keine Spur Kohlendioxyd: Kalkwasser mit dem Gase geschüttelt bewahrte seine Durchsichtigkeit.

Die durch Anskochen und Titiren gewonnenen Resultate mit einander verglichen stimmen, die unvermeidlichen, aber verhältnissmässig kleinen Versuchsfehler in Betracht genommen, vollständig. Dadurch ist der Beweis geliefert, dass die vermittelst der jodometrischen Methode gewonnenen Resultate die wahren sind.

Die aus dem Wasser ausgekochte Luft weicht von den Werthen Bunsen's nicht nur ihrer Menge, sondern auch ihrer Zusammensetzung nach, wesentlich ab. Nach Bunsen ist die chemische Zusammensetzung zwischen 0°—24° dieselbe; 34.91 pCt. Sauerstoff und 65.09 pCt. Stickstoff.

Meine diesbezüglichen Versuche sind noch nicht abgeschlossen, aber schon ist es aus ihnen ersichtlich, dass die aus dem Wasser ausgekochte Luft ihrer Zusammensetzung nach von der bei der Sättigung herrschenden Temperatur nicht unabhängig ist: bei Steigerung der Temperatur fällt der Sauerstoffgehalt.

Der Sauerstoffgehalt ist annähernd der folgende:

bei 0°	35.1 pCt.
10°	34.8 »
20°	34.3 »
25°	33.7 »

König und Krauch fanden zwischen 15 und 16°: 32.17 pCt., Regnault 32.0 pCt. Sauerstoff. Die Ursache dessen, dass Bunsen einen höheren Sauerstoffgehalt gefunden, kann in der Construction des Apparates liegen. Die Oberfläche der angewendeten Kautschukschläuche ist bedeutend, und wir wissen aus Graham's Untersuchungen, dass durch Kautschuk die Luft nicht unverändert durchdringt, sondern ihr Sauerstoffgehalt auf 41 pCt. steigt.

Die titrimetrische Methode lässt sich auch zur Bestimmung des in natürlichen Wässern enthaltenen Sauerstoffes gut anwenden. Als Beispiel führe ich die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes des Budapester Leitungswassers vom 6. März 1888 an. Im chemischen Institute der Universität wurde ein Hahn der Leitung mit einer Glasröhre verbunden und vermittelst dieser 10 Minuten lang durch die Flasche geleitet. Nun konnte man annehmen, dass das in der Flasche enthaltene Wasser mit dem der Leitung auch an Sauerstoffgehalt identisch sei. Die Mengen der eingetragenen Reagentien waren nicht gleich (1—3 ccm), dennoch zeigen die Zahlen unter einander eine vollkommene Uebereinstimmung, woraus ihre gänzliche Unabhängigkeit von der Menge der Reagentien hervorgeht. Die Daten sind die folgenden:

t	Wasser in ccm	Verbrauchte ¹ / ₁₀₀ Thiosulfat- lösung ccm	Entspricht Sauerstoff ccm	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ccm
5.7 ⁰	233.4	13.00	1.00485	4.212
5.7	233.1	17.60	0.98252	4.215
5.6	233.3	17.65	0.98531	4.233
5.5	240.8	18.20	1.01602	4.219
5.3	220.2	16.65	0.92949	4.221

Mittel = 4.218 ± 0.006 (0.14 pCt.) ccm Sauerstoff in 1000 ccm Wasser.

Die natürlichen Wässer enthalten häufig Nitrite, in welchem Falle man die Sauerstoffbestimmung in etwas geänderter Weise ausführt.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff entsteht neben freiem Jod Stickoxyd. Die Gegenwart von Stickoxyd wirkt bei jodometrischen Arbeiten sehr störend, indem es aus der Luft Sauerstoff auf den Jodwasserstoff zu übertragen vermag ¹⁾.

Um den störenden Einfluss der salpetrigen Säure zu eliminiren, wird die Sauerstoffbestimmung so modificirt, dass die salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt wird. Dies wird dadurch erreicht, dass Kaliumjodid nur nachträglich, also nach der Ansäuerung mit Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben wird. Beim Ansäuern löst sich theilweise auch das Manganihydroxyd unter Bildung von Manganichlorid, eine durch ihre energisch oxydirende Wirkung ausgezeichnete Verbindung.

Durch eigens angestellte Versuche, welche ich hier anzuführen als überflüssig erachte, überzeugte ich mich, dass die Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch Manganichlorid in quantitativem Sinne verläuft. Zur Oxydation der salpetrigen Säure wird ein Theil des im Wasser gelösten Sauerstoffes verbraucht, desgleichen oxydiren sich auf Kosten des gelösten Sauerstoffs auch theilweise die im Wasser eventuell vorhandenen organischen Substanzen, und will man daher die Menge des gelösten Sauerstoffs wissen, so müssen wir auch wissen, wieviel Sauerstoff von jenen in Anspruch genommen wurde, kurz es ist eine Correction nöthig. Der Werth der Correction ergibt sich, wenn man eine gemessene Menge des auf seinen Sauerstoffgehalt zu untersuchenden Wassers mit überschüssiger Manganichloridlösung versetzt und bestimmt, wieviel von dem wirkungsfähigen Chlor verschwunden ist.

¹⁾ Aus diesem Grunde ist die Bestimmung der salpetrigen Säure mittelst der in Mohr-Classen's Titrirmethode (VI. Aufl. S. 645) angegebenen jodometrischen Methode kaum möglich.

Die Ausführung des modificirten Verfahrens, welches in jenem Falle stets anzuwenden ist, wenn 1000 ccm Wasser mehr als 0.1 mg salpetrige Säure enthalten, ist die folgende:

Wir benutzen jene Natriumhydroxydlösung, in welcher kein Kaliumjodid enthalten ist. Das weitere Verfahren ist das erörterte, nur ist zum Ansäuern die doppelte Menge Salzsäure zu verwenden. Nach dem Mischen wartet man zwei bis drei Minuten und versetzt die Flüssigkeit erst hierauf mit Kaliumjodid. Die zur Correction benötigte Manganichloridlösung wird nur beim Gebrauche bereitet und zwar folgender Weise: Man giebt in einen halben Liter destillirten Wassers ungefähr 1 ccm von der reinen Natriumhydroxydlösung, nachher 5 bis 10 Tropfen von der Manganochloridlösung. Nach dem Mischen wird soviel Salzsäure zur Flüssigkeit gegeben, dass der Niederschlag sich löst. Es ist angezeigt zur schon sauren Flüssigkeit einige Gramme krystallisirtes Manganochlorid zu setzen, man braucht so weniger Salzsäure zur Lösung des Niederschlages.

Von dieser Manganichloridlösung messen wir zweimal 100 ccm ab (in speciellen Fällen auch mehr). Die ersten 100 ccm verdünnen wir mit destill. Wasser, zu den andern geben wir 100 ccm von dem zu untersuchenden Wasser.

Nach Vermengen warten wir 2—3 Minuten und setzen dann zu beiden Kaliumjodid und messen das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung, mit welcher der Sauerstoff bestimmt wird. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Thiosulfatlösung ergibt sich der Werth der Correction für 100 ccm Wasser. Man berechnet den Werth der Correction bei der zur Titrirung des Sauerstoffs angewandten Wassermenge und addirt ihn zu der dort verbrauchten Natriumthiosulfatlösung. In Fällen, wo die annähernde Bestimmung des Sauerstoffes genügt, kann die Correction auch wegbleiben.

Die folgenden Bestimmungen wurden ausgeführt, um zu beweisen, dass auch in Gegenwart von salpetriger Säure und organischer Substanzen der gelöste Sauerstoff sich genügend genau bestimmen lässt.

Die Flaschen *a* und *b* wurden mit mit Luft gesättigtem Wasser gefüllt. Zu 2000 ccm desselben Wassers wurden 20 ccm Kaliumnitritlösung = 0.002 g N_2O_3 und 5 ccm Eiweisslösung gegeben. Mit diesem verunreinigten Wasser wurden die Flaschen *c*, *d*, *e* und *f* gefüllt¹⁾. In den Flaschen *a* und *b* wurde zur Bestimmung des Sauerstoffs die kaliumjodidhaltige Natriumhydroxydlösung verwendet; in 1000 ccm wurde 6.136 und 6.143 ccm, im Mittel 6.140 ccm Sauerstoff gefunden.

In den Flaschen *c*, *d*, *e* und *f* wurde die Bestimmung des gelösten Sauerstoffes mit jener Modification ausgeführt, welche in Gegen-

¹⁾ Zur Oxydation der in 100 ccm Wasser enthaltenen salpetrigen Säure und der organischen Substanzen waren 5.2 ccm $\frac{1}{100}$ normal Chamäleonlösung nöthig.

wart von salpetriger Säure als nöthig bezeichnet wurde. Das Resultat ist das folgende:

Correction für 100 ccm Wasser = 0.75 ccm $\frac{1}{100}$ norm. Thio-sulfatlösung.

	Wasser in ccm	Verbrauchte $\frac{1}{100}$ Thio- sulfatlösung ccm	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ohne Correction ccm	Correction ccm	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff mit Correction ccm
c	233.3	23.65	5.65	1.76	6.08
d	240.8	24.55	5.69	1.80	6.11
e	220.2	22.65	5.74	1.65	6.16
f	252.9	25.80	5.69	1.90	6.11

Mittel = 6.12 ccm Sauerstoff.

Zum Schlusse sei noch die Sauerstoffbestimmung des aus dem gewöhnlichen Brunnen des chemischen Institutes entnommenen Grundwassers angeführt. Es ist sehr unrein und enthält auch Nitrite.

Vorher hatte ich mich schon überzeugt, dass der Sauerstoffgehalt des Brunnenwassers selbst nach halbstündigem Pumpen nicht constant ist; damit aber die Abweichungen nicht der Unvollkommenheit der Methode zugeschrieben werden, bewerkstelligte ich die Füllung dermaassen, dass das Wasser zugleich durch zwei Flaschen floss. Die Resultate sind die folgenden:

Temperatur des Brunnenwassers 11° C.

» der Luft 13° C.

am 17. März 1888.

In 100 ccm Wasser Sauerstoff ohne Correction ccm	In 100 ccm Wasser Sauerstoff mit Correction ccm
{ 3.27	3.50 }
{ 3.29	3.53 }
{ 3.41	3.64 }
{ 3.43	3.67 }
{ 3.40	3.63 }
{ 3.38	3.61 }

Schliesslich fühle ich mich verpflichtet, Hrn. Prof. C. v. Than für seine gütigen Rathschläge auch hier meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Aus dem chem. Univ.-Labor. des Prof. C. v. Than in Budapest.

526. G. Ciamician und F. Anderlini: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf einige Pyrrolderivate.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Das Verhalten des Pyrrols zu den Jodalkylen ist bis jetzt noch nicht eingehend untersucht worden, und zwar hauptsächlich wohl deshalb, weil beim Erhitzen von Pyrrol mit Jodmethyl oder Jodäthyl vorwiegend harzartige Producte erhalten werden. Das Pyrrol verbindet sich nicht direct mit den Jodalkylen und um die tertiären Pyrrole zu erhalten, ist es nöthig, die Kaliumverbindung des Pyrrols bei der Reaction zu verwenden. Allerdings verläuft auch in diesem Falle der Process nicht immer in glatter Weise und es bilden sich namentlich mit den höheren Jodalkylen und besonders beim Einhalten höherer Temperaturen, neben den gewünschten tertiären Pyrrolen, höher siedende Körper noch unbekannter Natur, die sogar zu mancher Täuschung Veranlassung gegeben haben.¹⁾

Aus diesen Gründen hat der Eine von uns, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Silber, schon im vergangenen Jahre seine Aufmerksamkeit auf diese Reactionen gewendet, um so mehr, als es sich herausstellte, dass beim Erhitzen von Pyrrol mit Jodmethyl in Gegenwart von Kali und besonders beim Erhitzen von carbopyrrolsaurem Alkali mit Jodmethyl sich kleine Mengen von Verbindungen von ausgesprochen basischen Eigenschaften bilden. Die kaum begonnene Untersuchung gewann alsbald ein erhöhtes Interesse durch die inzwischen erschienene Arbeit von E. Fischer und A. Steche²⁾ über die Methylierung der Indole, in welcher gezeigt wurde, dass diese Körper sich dabei in Hydrochinoline verwandeln, weil es dadurch im hohen Grade wahrscheinlich erschien, dass das Pyrrol ein ähnliches Verhalten zeigen würde und zur Entstehung von hydrirten Pyridinen Veranlassung geben könnte.

Es zeigte sich indessen, dass die Untersuchung ohne Anwendung grösserer Mengen vom Ausgangsmaterialé nicht durchzuführen war, und wir sind daher der Firma Kalle & Co. zu Biebrich am Rhein und dem dortigen Chemiker Hrn. Dr. Ed. Hepp zu vielem Danke verbunden für die Zuvorkommenheit, mit welcher sie uns eine grössere Menge Carbopyrrolsäure zur Verfügung gestellt haben.

¹⁾ Siehe: Ljubawin, Diese Berichte II, 99 und Ch. Bell, ibid. XI, 1810.

²⁾ Diese Berichte XX, 818 und Ann. Chem. Pharm. 242, 348.

I. Ueber die Einwirkung des Jodmethyls auf carbopyrrolsaures Natron.

Die Reaction zwischen Pyrrol und Jodmethyl verläuft am besten, wenn man ersteres in Form von carbopyrrolsaurem Alkali verwendet; dabei tritt die Carboxylgruppe in Form von Kohlensäure aus. Wir erhitzten je 5 g Natronsalz mit 10 g Jodmethyl und 7 g Methylalkohol im Rohr auf 120° durch 12 Stunden. Beim Oeffnen der Röhren entweicht Kohlensäure und der zum grössten Theile flüssige, stark gefärbte Röhreninhalt hat deutlich saure Reaction, die von freier Jodwasserstoffsäure herrührt. Beim Destilliren im Dampfstrom entweichen im Anfang Jodmethyl und Methylalkohol, dann gehen beträchtliche Mengen Carbopyrrolsauremethylester über. Aus der rückständigen Flüssigkeit scheidet festes Aetzkali eine Oelschicht ab, die beim abermaligen Destilliren mit Wasserdampf mit Leichtigkeit übergeht. Am Anfang destillirt neben Ammoniak ein in Wasser leicht lösliches, stark alkalisches Oel, zum Schlusse gehen schwer lösliche Producte, die sich namentlich beim stärkeren Erhitzen der Röhren in grösserer Menge bilden, über, welche für sich weiter behandelt wurden.

Die stark alkalische, wässrige Lösung wurde mit Salzsäure über-sättigt und zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand dann wiederholt mit starker Salzsäure aufgenommen, in der Wärme digerirt, um die pyrrolartigen Substanzen zu verharzen, und schliesslich mit Kali destillirt. Die zu Anfang übergehenden, in Wasser löslichen Antheile wurden mit festem Kali vom Wasser abgeschieden, durch Sieden über Baryt entwässert und der fractionirten Destillation unterworfen. Das so erhaltene Product hat jedoch keinen constanten Siedepunkt, sondern geht zwischen 140° und 170—180° über, und es wurden die folgenden Fractionen getrennt aufgefangen:

- 140—150° ungefähr $\frac{1}{5}$,
- 150—160° ungefähr $\frac{3}{5}$, und
- 160—170° etwa $\frac{1}{6}$ des Ganzen ausmachend.

Ein kleiner, im Destillationskolbchen zurückgebliebener Antheil wurde mit den schon erwähnten, in Wasser unlöslichen Producten vereinigt. Die drei Fractionen zusammengenommen, aus 170 g carbopyrrolsaurem Natron erhalten, wogen etwa 10g.

Die in diesen Fractionen enthaltenen Substanzen haben ziemlich übereinstimmende Eigenschaften. Sie besitzen alle einen gewissermaassen an Pyrrol und an Pyridin zugleich erinnernden Geruch, färben sich an der Luft braun, namentlich die höher siedenden, und lösen sich in Säuren unter starker Wärmeentwicklung. Die sehr leicht löslichen salzsauren Salze geben die folgenden Reactionen:

Mit Platinchlorid sehr leicht lösliche Platindoppelsalze.

Mit Goldchlorid: schwer lösliche, ölig ausfallende Doppelsalze, die dann krystallinisch erstarren.

Mit Jodkalium-Jodwismuth: eine harzige, rothe Fällung.

Mit Jodkalium-Jodcadmium: eine gelbe krystallinische Fällung.

Mit Jodquecksilber-Jodkalium: eine ölige Ausscheidung, die nach einiger Zeit fest wird.

Mit Pikrinsäure: in Alkohol leicht lösliche, krystallinische Niederschläge.

Zur Abscheidung der in den genannten Fractionen enthaltenen Basen erwiesen sich am geeignetsten die Golddoppelsalze, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass eine vollständige Trennung durch fractionirte Destillation nicht zu erzielen war.

Die erste Fraction wurde daher mit einer unzureichenden Menge Goldchlorid in salzsaurer Lösung versetzt und die nach einiger Zeit fest werdende, ölige Ausscheidung aus sehr verdünnter, siedender Salzsäure umkrystallisirt. Wenn die Verdünnung richtig getroffen ist, scheiden sich beim Erkalten gelbe, in eigenthümlicher Weise gruppirte Nadeln einer bei 109—110° schmelzenden Goldverbindung aus, die dann in reichlicher Menge aus den 2 anderen Fractionen erhalten wurde.

Dem Doppelsalz kommt die Zusammensetzung



zu, wie dies die folgende Analyse beweist:

	Gefunden	Berechnet
C	22.56	22.68 pCt.
H	3.43	3.36 »
Au	41.31	41.20 »

Die Menge desselben, die sich aus dieser Fraction gewinnen liess, war eine sehr geringe und reichte nur für die analytischen Bestimmungen aus. Aus den Mutterlaugen, welche die Hauptmenge der in dieser Fraction vorhandenen Basen enthielten, konnte indessen, trotz der dabei verwendeten Mühe, keine einheitliche Substanz abgeschieden werden. Diese Basen enthielten weniger Kohlenstoff als die eben beschriebene, ihre Goldsalze sind leichter in Wasser löslich als das bei 109—110° schmelzende und gaben bei der Analyse einen Goldgehalt, der zwischen 41.9 und 42.9 pCt. schwankte.

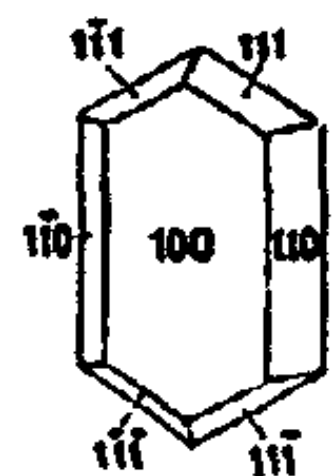
Da es bei dem vorhandenen Materiale nicht möglich war, alle in der Reaction entstandenen Verbindungen zu studiren, so haben wir uns auf die nähere Untersuchung der beiden höheren Fractionen beschränken müssen, welche glücklicherweise vorwiegend aus jener Base bestanden, die wir schon in der ersten Fraction angetroffen und durch das Goldsalz charakterisirt hatten. Bei nochmaliger Destillation der Fractionen 150—160° und 160—170° zeigte es sich, dass der Siedepunkt der darin in vorwiegender Menge enthaltenen Verbindung unge-

fähr bei 160° liegen müsse. Ein kleiner Antheil des Destillates wurde nun in salzsaurer Lösung mit Goldchlorid fast vollständig ausgefällt und die ölige Ausscheidung nach dem Erstarren wiederholt aus siedender, sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt. Das so erhaltene Salz gab bei der Analyse mit der schon erwähnten Formel übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{15}NHCl \cdot AuCl_3$
C	22.87	22.68 pCt.
H	3.65	3.36 »
N	3.12	2.96 »
Au	41.20	41.20 »

Diese schöne Golddoppelverbindung krystallisirt aus siedendem Wasser, beim Erkalten, in sehr charakteristischer Weise. Das Salz unter Wasser schmilzt, so scheidet sie sich aus concentrirten Lösungen wieder ölig aus, verdünntere Lösungen setzen beim Abkühlen kleinnetzartig gruppirte Nadelchen ab und bei einer gewissen Verdünnung erhält man längere, gitterartig aneinander gelagerte Nadeln, so dass die Krystallhäufchen das Aussehen eines weitmaschigen, goldenen Gewebes darbieten. Aus sehr verdünnten Lösungen scheiden sich schliesslich lange, flache Nadeln aus, die in der Regel fast rechtwinklig übereinander gelagert sind.

Wir freuen uns in der Lage zu sein, eine von Hrn. Prof. Dr. Panebianco ausgeführte krystallographische Bestimmung dieses Körpers hier mittheilen zu können¹⁾:



»Unter dem Mikroskop beobachtet man die Combination (100) (110) (111) ($\bar{1}11$) (s. Fig.)
 $\infty P \infty \infty P -P +P$

meistens sind aber die Krystalle gekreuzt, wobei die Axen z der beiden Individuen einen Winkel von ca. $86\frac{1}{4}^\circ$ mit einander bilden. Es handelt sich also um Zwillinge mit der Zwillingsfläche $(\bar{1}01) P \infty \infty$.

»An einigen makroskopischen Krystallen, die ausser den obgenannten Formen auch (001) $0 P$ zeigen, wurde gemessen:

$$100 : 110 = 28^\circ \text{ circa}$$

$$\bar{1}00 : \bar{1}11 = 51^\circ \text{ »}$$

$$\bar{1}10 : \bar{1}11 = 43\frac{1}{2}^\circ \text{ »}$$

Daraus ergeben sich, da die Substanz, wie aus den optischen Eigenschaften hervorgeht, monoklin ist, die Constanten:

$$a : b : c = 5\frac{1}{3} : 10 : 5\frac{1}{4} \text{ und } \beta = 85\frac{4}{5}^\circ.$$

¹⁾ Die ausführliche Beschreibung ist in der 'Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana nachzulesen.

Spaltbarkeit vollkommen nach (100).

Schwach doppelt brechend, die Dispersion horizontal, $\rho > \nu$. Die erste Mittellinie ist positiv und fast normal auf (100).

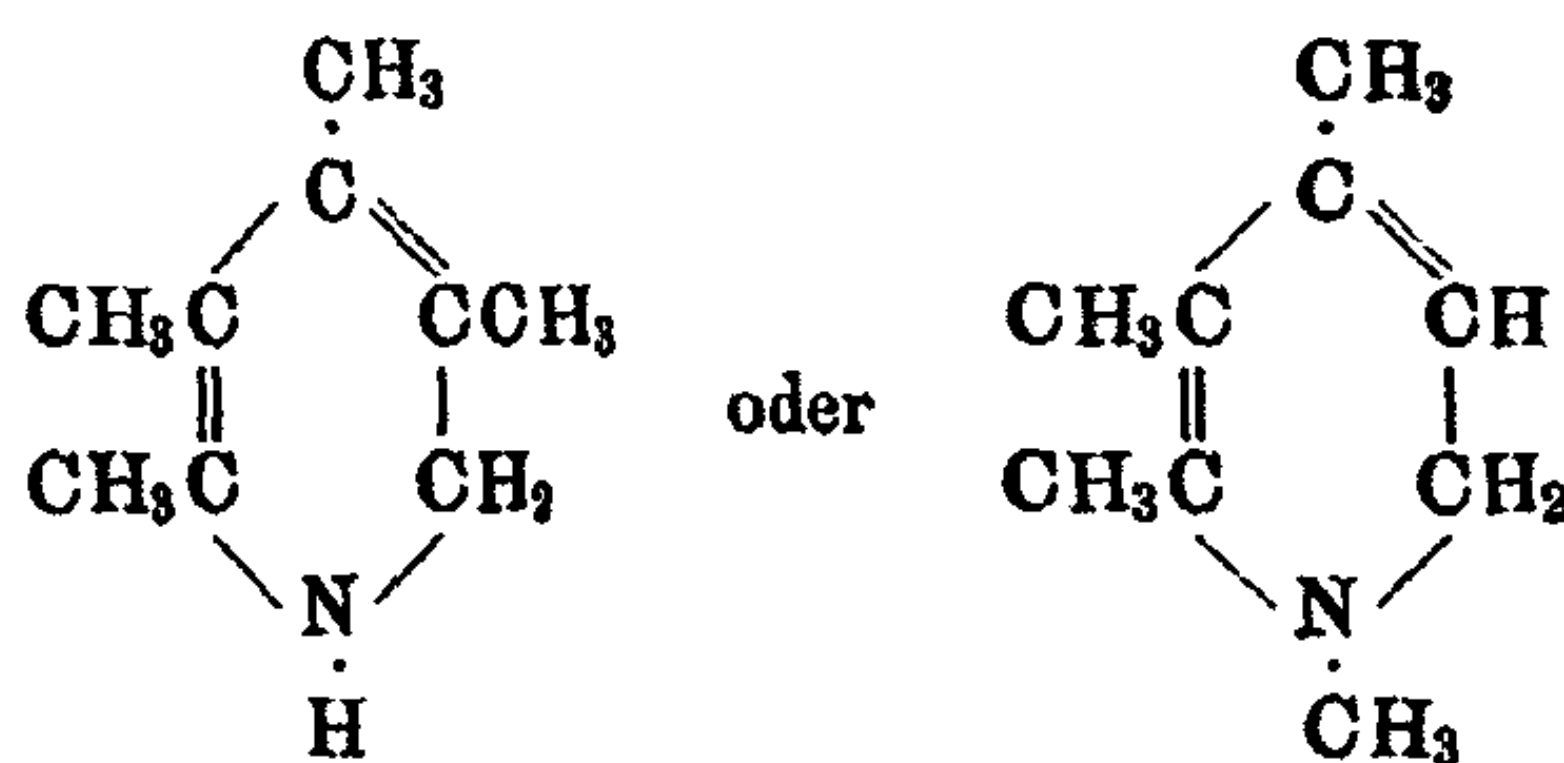
An einer Platte (100) wurde in der Luft und bei Anwendung von Sonnenlicht der optische Axenwinkel ungefähr 91° gefunden.

Aus den Mutterlaugen der eben beschriebenen Krystalle wurde eine andere Verbindung erhalten, nur aus dem ersten Filtrate schied sich durch vollständige Ausfällung mit Goldchlorid andere Körper aus, die wir nicht näher untersuchen konnten.

Aus dem bisher Mitgetheilten geht nun hervor, dass bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das carbopyrrolsaure Natron, neben dem Carbopyrrolsäuremethylester, ein Gemenge verschiedener Basen entsteht, unter welchen eine, bei ungefähr 160° siedende Verbindung von der Formel: $C_9H_{15}N$ vorwaltet.

Dieser Körper hat, wie man sieht, die Zusammensetzung eines Pentamethylpyrrols, da es aber ausserordentlich unwahrscheinlich ist, dass ein Pyrrolabkömmling so ausgesprochene basische Eigenschaften besitze, wie jene der eben beschriebenen Verbindung, so wird man die Annahme, diesen Körper als ein Tetramethyldihydropyridin zu betrachten, nicht unberechtigt finden. Auf diese Weise wird das Verhalten des Pyrrols zu Jodmethyl (denn die Carbopyrrolsäure reagiert in unserem Falle wie freies Pyrrol) jenem der Indole, die sich dabei in Hydrochinoline verwandeln, vergleichbar. Der wichtigste Unterschied würde darin liegen, dass das Pyrrol durch die Einwirkung des Jodmethyls bei erhöhter Temperatur erst seine Methinwasserstoffe gegen Methylene umtauscht und sich dann in die Pyridinbase verwandelt. Auf diese interessante, bisher nicht beobachtete Eigenschaft des Pyrrols werden wir am Schlusse dieser Mittheilung noch zurückkommen.

Wenn man den Körper $C_9H_{15}N$ als eine hydrirte Pyridinbase betrachtet, so bleibt noch, um seine Constitution festzustellen, übrig zu entscheiden, ob diese Base secundärer oder tertiärer Natur ist, denn wie man sieht ist damit die Frage, welche von den beiden folgenden Formeln ¹⁾ ihr zukomme, eng verknüpft.



¹⁾ Es braucht kaum gesagt zu werden, dass diese zwei Formeln nicht die einzig denkbaren sind.

Die Frage war nicht leicht zu beantworten, weil man über das Verhalten der Dihydropyridine noch nichts weiss. Unsere Base scheint zwar eine Nitrosoverbindung zu liefern und giebt mit Jodmethyl eine durch Kali zersetzbare Verbindung, doch konnte deshalb noch nicht mit Sicherheit der neue Körper als secundäre Base angesprochen werden.

Zur Lösung des Problems blieb indessen ein anderer Weg offen den wir auch mit gutem Erfolge befolgt haben. War die Base $C_9H_{15}N$ ein Dihydrotetramethylpyridin, so musste sie sich durch Reduction in ein Tetramethylpiperidin verwandeln lassen, dessen Constitution dann nicht schwer zu ermitteln sein konnte.

In der That verlief die Untersuchung in dem erwarteten Sinne und die schöne Methode von Ladenburg hat auch in unserem Falle ihren Dienst nicht versagt. Wir haben allerdings zur Reduction mit Natrium und Alkohol nicht eine absolut reine Verbindung angewendet, weil die Menge der Base, über die wir verfügten, nicht die Reinigung mittelst der Golddoppelverbindung gestattete, glücklicherweise liess sich aber die reducirte Base weit leichter als die Ursprüngliche durch fractionirte Destillation rein abscheiden.

Die ganze Menge der Base wurde daher mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Natrium und 12 Theilen Eitelalkohol am Rückflusskühler behandelt und die nach dem Abkühlen fest werdende Reactionsmasse mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat giebt durch Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen einen im Exsiccator erstarrenden Syrup, welcher das salzsaure Salz der neuen Base darstellt. Leider giebt dasselbe in wässriger Lösung mit den gewöhnlichen Fällungsmitteln meistens nur ölige, schwer erstarrende Fällungen, so dass wir die Base als solche analysirt haben.

Die wässrige concentrirte Lösung des salzsauren Salzes giebt mit den gewöhnlichen Fällungsmitteln die folgenden Reactionen:

• Mit Platinchlorid keine Fällung,

Mit Goldchlorid eine ölige Ausscheidung, die nur sehr langsam erstarrt. In siedendem Wasser gelöst, fällt das Doppelsalz wieder ölig aus, und die sich nach tagelangem Stehen bildenden gelben Nadeln schmelzen bei $117-119^{\circ}$.

Mit Quecksilberchlorid bilden sich nach einiger Zeit weisse Nadeln,

Jodwismuth-Jodkalium bewirkt eine harzige rothe Fällung,
Jodquecksilber-Jodkalium giebt eine langsam erstarrende, lichtgelbe, ölige Ausscheidung,

Kaliumbichromat giebt ebenfalls eine aus gelben Oeltröpfchen bestehende, langsam krystallisirende Fällung und

Pikrinsäure giebt in alkoholischer Lösung beim Concentriren gelbe Oeltropfen, die schliesslich fest werden.

Die aus dem salzsauren Salze mittelst Kali abgeschiedene, über Natrium destillierte Base ging zwischen 150—155° über und es wurde die bei 150—152° siedende Fraction zur Analyse und den folgenden Reactionen verwendet.

Die analytischen Daten stimmen, wie es nicht anders zu erwarten war, mit der Formel: $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$ überein.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$
C	76.87	76.60 pCt.
H	13.48	13.47 »

Die neue Base unterscheidet sich schon durch ihren Geruch, welcher an jenen der Piperidinbasen erinnert, von der ursprünglichen Verbindung, und ebenso sind auch alle ihre Eigenschaften von der letztgenannten verschieden. Sie ist sehr beständig und bräunt sich nicht am Lichte und an der Luft.

Wir haben das Verhalten derselben zu Jodmethyl näher untersucht und dadurch die secundäre Natur der von uns durch Reduction erhaltenen Base ermitteln können. Die analysirte Fraction wurde zu dem Ende am Rückflusskühler mit Jodmethyl im Ueberschuss versetzt, wobei wegen der etwas heftigen Reaction Vorsicht zu gebrauchen rathsam ist, und das nach dem Verjagen des Jodmethyls hinterbleibende, halb feste Reactionsproduct in Eitelalkohol gehört. Durch vorsichtiges Ausfällen mit wasserfreiem Aether erhält man eine weisse, pulverige Ausscheidung (Aether im Ueberschuss macht die Fällung ölig), die, nach dem Trocknen im Vacuum, aus Eitelalkohol umkrystallisirt wurde. Durch langsame Verdunstung über Schwefelsäure erhält man farblose Prismen mit quadratischer Basis, die bei 262° unter Zersetzung schmelzen. Das erhaltene Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, jedoch nicht zerfliesslich, und wird aus der wässrigen Lösung durch Kali unverändert ausgeschieden; in Aether ist es unlöslich. Die Verbindung hat somit alle Eigenschaften eines organischen, zusammengesetzten Ammoniumjodids, dem, wie die folgende Analyse beweist, die Formel: $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ zukommt.

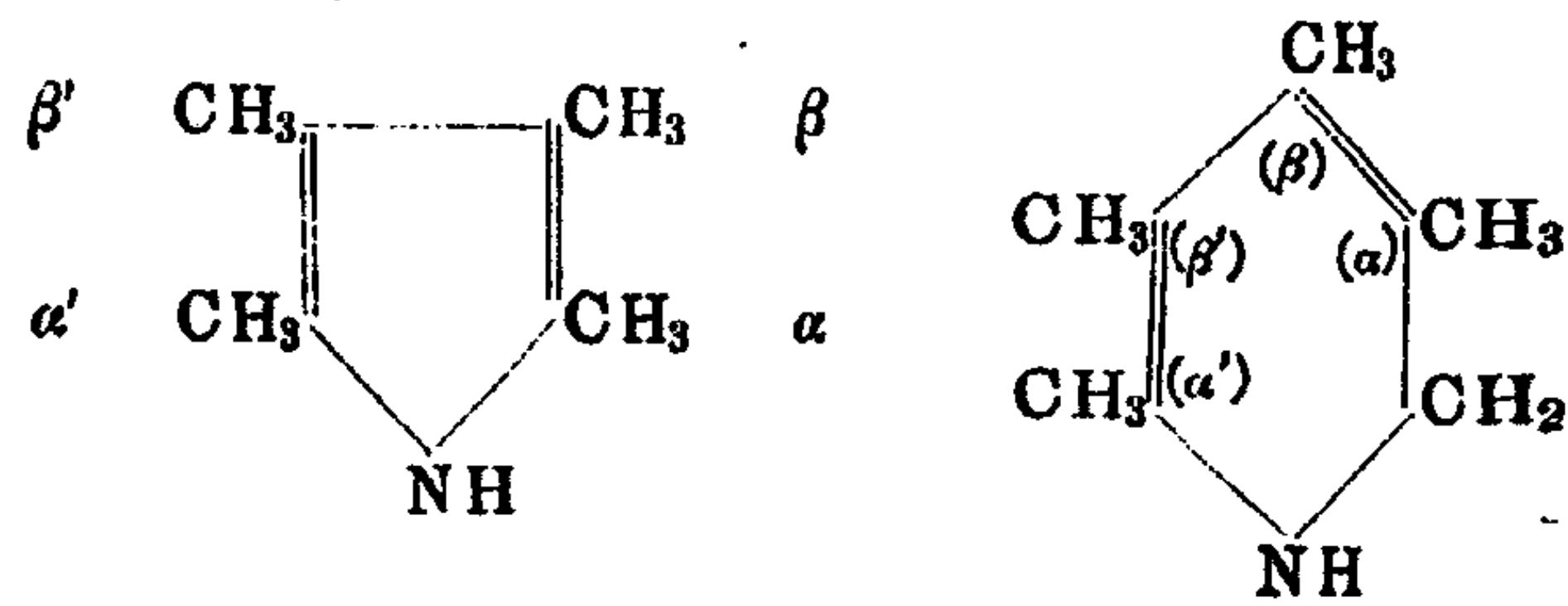
	Gefunden	Berechnet
C	44.12	44.44 pCt.
H	8.01	8.08 »

Die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit enthält ausser einer kleinen Menge des eben beschriebenen Ammoniumjodides die Jodhydrate der einfach methylylirten wie auch vielleicht der unveränderten Basis. Durch Verjagen des Lösungsmittels hinterbleibt ein im Exsiccator erstarrender Syrup, aus welchem Aetzkali ein in Wasser schwerlösliches, farbloses Oel abscheidet. Dasselbe wird sicher die Base der Formel $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NCH}_3$ enthalten, das daraus erhaltene ölige Goldsalz war aber so schwer zum Krystallisiren zu bringen, dass wir es vorläufig bei Seite gestellt haben.

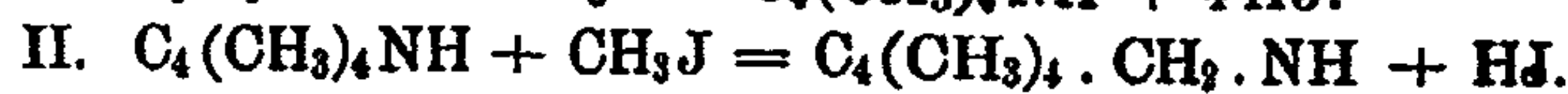
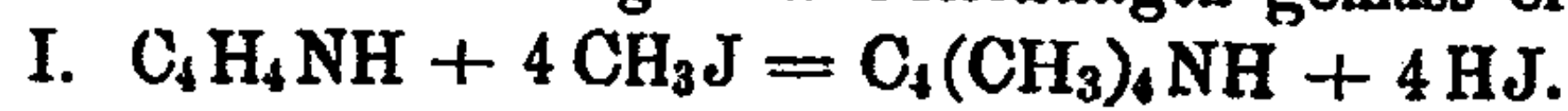
Aus dem Verhalten der bei 150—152° siedenden Base gegen Jodmethyl geht somit hervor, dass ihr die folgende nähere Formel zukommt: $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NH}$, und dass sie als ein »Parpevolin« zu betrachten ist.

Von Basen dieser Zusammensetzung ist bis jetzt nur das symmetrische Aethylpiperidin (Dimethyläthylpiperidin) von Jäckle ¹⁾ bekannt, welches jedoch, da es bei 165—167° siedet, sicher von unserer Base verschieden ist. Dieselbe dürfte vielmehr nach dem bis jetzt Erörterten die Constitution eines Tetramethylpiperidins, $[\text{C}_5\text{H}_8(\text{CH}_3)_4\text{NH}]$, besitzen, welches durch die Einwirkung des Jodmethyls sich direct zum Theil in das Dimethyltetramethylpiperylammoniumjodid, $[\text{C}_5\text{H}_6(\text{CH}_3)_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}]$, verwandelt.

Die aus dem Pyrrol durch Einwirkung von Jodmethyl entstehende, bei ca. 160° siedende Base wäre daher als ein Dihydroparvolin oder ein secundäres Tetramethyl-dihydropyridin, $[\text{C}_5\text{H}_8(\text{CH}_3)_4\text{NH}]$, zu betrachten. Ihre Bildung aus dem Pyrrol würde in der Weise zu deuten sein, dass sich zunächst aus diesem ein Tetramethylpyrrol bildet, welches sich durch ferneres Einwirken des Jodalkyls in die hydrirte, secundäre Pyridinbase verwandelt:



Die Reaction könnte folgenden Gleichungen gemäss erfolgen:



Wenn diese Erklärung richtig ist, so dürften in der ersten, zwischen 140° und 150° übergehenden Fraction des Einwirkungsproductes des Jodmethyls auf Pyrrol die weniger methyilirten Basen enthalten sein.

Es erübrigt uns noch der allerletzten, in Wasser unlöslichen Antheile des Reactionsproductes Erwähnung zu thun, welche am wenigsten mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Dieselben wurden wie die niedriger siedenden gereinigt und stellen ein alkalisches, eigenthümlich riechendes, zwischen 165—190° siedendes Oel dar, welches sich an der Luft sehr bald bräunt. Diese Basen geben ölige Goldsalze und eine Platinverbindung, die in kleinen orangegelben Nadeln krystallisirt und 26.87 pCt. Platin enthält. Die Menge derselben reichte jedoch zur näheren Untersuchung nicht aus.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 45.

II. Ueber die Einwirkung des Jodmethyls auf das *n*-Methylpyrrol.

Aus dem bisher Gesagten geht als wichtigstes Resultat hervor, dass das Pyrrol mit Leichtigkeit seine Methinwasserstoffe gegen Methyl umtauscht, und es erschien wünschenswerth, die am carbopyrrolsauren Natron gemachten Erfahrungen durch fernere Beobachtungen an anderen Pyrrolderivaten zu unterstützen. Das Pyrrol selbst eignet sich, wie schon gesagt wurde, nicht gut zu dieser Reaction und dies wahrscheinlich, weil die dabei entstehende Jodwasserstoffsäure verharzend einwirkt, noch ehe sie sich an das zugesetzte Alkali binden kann. Wir haben daher zu unseren weiteren Versuchen die tertiären Pyrrole gewählt, weil diese Körper gegen Säuren widerstandsfähiger sich erweisen, und zunächst das Verhalten des *n*-Methylpyrrols näher untersucht. Der Versuch war in diesem Falle auch deshalb nicht ohne Interesse, weil dabei die Bildung einer tertiären Base, des Methyl-dihydroparvolins $[C_3(CH_3)_4H_2NCH_3]$ zu gewärtigen war. Unsere Erwartungen wurden durch das Experiment in der That bestätigt und sogar übertroffen, indem es beim Methylpyrrol möglich sein wird, ausser der hydrirten Pyridinbase auch die sich zunächst bildenden Pyrrole zu isoliren.

Erhitzt man im Rohr auf 120° durch 6 Stunden ein Gemenge von 3 g Methylpyrrol, 7 g Jodmethyl und 3 g kohlensaurem Kali in Gegenwart von 5 g Methylalkohol, so entweichen beim Oeffnen der Röhre Ströme von Kohlensäure und es lassen sich aus dem sauer reagirenden Inhalt derselben das unverändert gebliebene Jodmethyl und der Methylalkohol mit Wasserdämpfen abtreiben. Setzt man nun Kali im Ueberschuss zu, so geht mit den Wasserdämpfen ein eigenthümlich riechendes Oel über, welches, obschon es von den Säuren zurückgehalten wurde, doch keine alkalischen Eigenschaften besitzt, indem es keine Salze bildet. Das Product röthet den Fichtenspan und besitzt derartige Eigenschaften, dass wir nicht zweifeln, dass es sich um ein Gemenge von höher methylyrten *n*-Methylpyrrolen handle. Die Menge des aus 3 g Ausgangsmaterial erhaltenen Oeles reichte jedoch zu seiner Bestimmung nicht aus und andererseits war die Jahreszeit schon so weit fortgeschritten, dass wir dessen weitere Untersuchung auf den nächsten Herbst verschieben mussten.

Wird das Methylpyrrol mit Jodmethyl und kohlensaurem Kali in den angegebenen Verhältnissen höher und länger, z. B. auf 140° durch 10 Stunden erhitzt, so erhält man nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Product, in dem vorwiegend basische Körper enthalten sind. Das alkalisch reagirende Oel wurde behufs Zerstörung der pyrrolartigen Substanzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf

125—130° erhitzt und dann mit Kali destillirt. Die dabei übergehende Base gleicht sehr der aus dem carbopyrrolsauren Kali erhaltenen und wurde in das Goldsalz übergeführt. Dasselbe stellt nach zweckmässiger Reinigung aus verdünnter Salzsäure flache, gelbe Nadeln oder ebenso gefärbte Blättchen dar, welche bei 100° schmelzen. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



wie die folgende Analyse zeigt.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NAuCl}_4$
C	24.54	24.48 pCt.
H	3.87	3.67 »
Au	39.84	40.02 »

Die aus dem *n*-Methylpyrrol erhaltene Base enthält somit eine Methylgruppe mehr als die aus dem Pyrrol gewonnene und wird zweifelsohne eine tertiäre Base sein. Die weitere Untersuchung derselben wird hoffentlich dazu beitragen, die Constitution der früher beschriebenen Verbindung zu bestätigen.

Wir werden das Studium der Einwirkung der Jodalkyle auf Pyrrolderivate in umfangreichem Maassstabe fortsetzen, weil damit eine bisher nicht beobachtete, wichtige Eigenschaft des Pyrrols, der leichte Austausch seiner Methinwasserstoffe gegen Alkoholradicale, festgestellt werden wird. Es wird nicht ohne Interesse sein, nachzusehen, ob sich diese Eigenschaft auch bei den anderen zur Tetrolgruppe gehörigen Körpern wiederfinden lässt.

Padua. Chemisches Institut der Universität, im Juli 1888.

527. Gaetano Magnanini: Ueber einige Derivate des unsymmetrischen Dimethylpyrrols.

(Erste Mittheilung.)

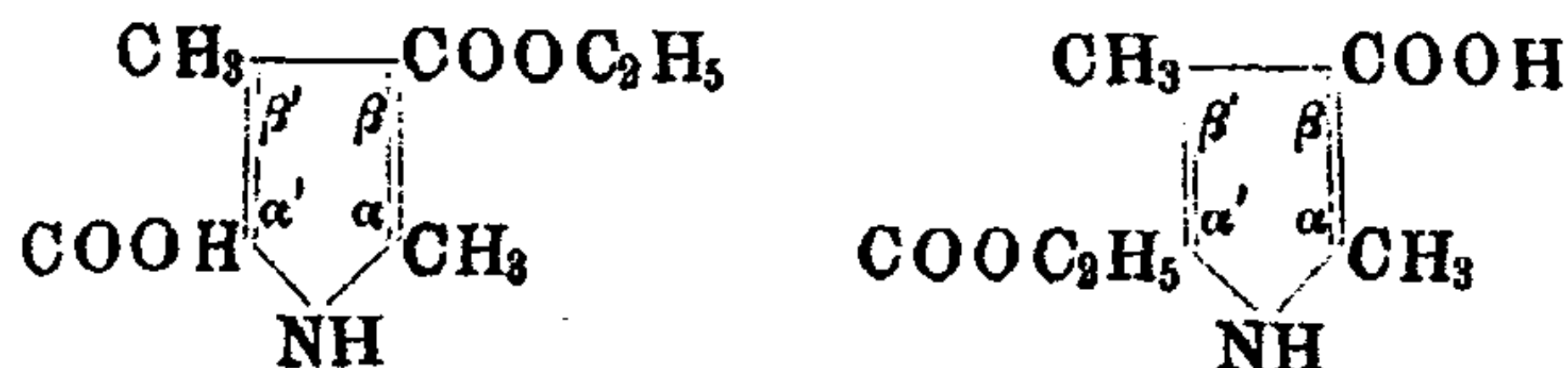
[Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.]

Die Isomeren in der Pyrrolreihe sind bis jetzt wenig bekannt und dies hauptsächlich wohl deshalb, weil die aus dem Pyrrol direct erhaltenen Derivate fast ausschliesslich der α -Reihe angehören. Die β -Derivate wurden, mit Ausnahme des von Dennstedt und Zimmermann¹⁾ dargestellten *c*-Aethyl- und *c*-Isopropylpyrrols, welche

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2189; XX, 850.

wahrscheinlich das Alkoholradical in der β -Stellung enthalten, durchweg auf dem Wege der Synthese erhalten. Unter den künstlich bereiteten Pyrrolkörpern beanspruchen die Abkömmlinge des von Knorr dargestellten, unsymmetrischen Dimethylpyrrols und namentlich sein leicht zu erhaltender Dicarbonsäurediäthylester ein besonderes Interesse. Ich habe daher diesen Körper zum Ausgangspunkt der in dieser und in einer folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche gemacht.

L. Knorr¹⁾ hat durch Verseifung des $\alpha\beta$ -Dimethylpyrrol- $\alpha'\beta$ -dicarbonsäureesters mit alkoholischem Kali eine Estersäure erhalten, von der er unentschieden liess, welche der beiden folgenden Formeln ihr zukomme:



und ich werde in einer folgenden Abhandlung die Gründe angeben, welche mich bestimmt haben, die erste obiger Formeln vorzuziehen.

$\alpha\beta$ -Dimethyl- α' -acetylpyrrolmonocarbonsäureäthylester,



Essigsäureanhydrid wirkt auf die erwähnte Estersäure in sehr verschiedener Weise ein je nach der Temperatur. Beim längeren Kochen bei gewöhnlichem Drucke bildet sich unter Wasserabspaltung das in der folgenden Abhandlung beschriebene Iminanhydrid, erhitzt man sie hingegen mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre auf 200°, so entsteht unter Kohlensäureabspaltung ein Acetylderivat, dem die überstehende Formel zukommt.

Zur Gewinnung grösserer Mengen der Estersäure habe ich je 30 g des Diäthylesters mit alkoholischem Kali verseift und die mit Wasser verdünnte Lösung in mehreren Portionen mit Salz- oder Essigsäure gefällt. Die so erhaltene Säure wurde mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid durch 5—6 Stunden auf 200—205° erhitzt. Die Röhren öffnen sich unter ziemlich starker Kohlensäureentwicklung, der schwarze, flüssige Röhreninhalt wird mit Wasser gefällt und die harzige Ausscheidung zur Gewinnung der neuen Acetylverbindung wiederholt mit siedendem Wasser ausgezogen. Die beim Erkalten der wässerigen Lösungen sich ausscheidenden langen, fadenförmigen Nadeln werden erst aus siedendem Wasser, dann aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt. Aus 20 g Estersäure wurden 9—10 g des

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 318.

Acetylkörpers erhalten. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 142 bis 143°.

	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₁₅ NO ₃
C	62.94	63.15 pCt.
H	7.25	7.17 »

Der Dimethylacetylpyrrolcarbonsäureäthylester ist ein in siedendem Wasser ziemlich leicht löslicher, beim Erkalten sich daraus in farblosen Nadeln ausscheidender Körper, der sich ausserdem sehr leicht in Alkohol, Aether, Essigsäure, Essigester, Benzol, Chloroform und Aceton löst und dagegen von Petroläther nur schwierig aufgenommen wird.

Beim Kochen mit wässrigem Kali wird der Ester verseift, und man erhält das Kalisalz der

$\alpha\beta'$ -Dimethyl- α' -acetylpyrrol- β -monocarbonsäure,



welche durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure und Auswaschen des erhaltenen Niederschlags analysenrein gewonnen wird.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₁₁ NO ₃
C	59.76	59.66 pCt.
H	6.34	6.06 »

Die neue Säure, welche sich gegen 152—158° verflüssigt und dabei in Kohlensäure und das gleich zu beschreibende Dimethylacetylpyrrol zerfällt, hat im Allgemeinen die Eigenschaften der Pyrrolcarbonsäuren, und obwohl ihr die Acetylgruppe eine gewisse Widerstandsfähigkeit verleiht, wird sie trotzdem durch längere Berührung mit den Mineralsäuren verändert. Sie ist in Wasser auch bei Siedehitze fast unlöslich, desgleichen in kaltem Alkohol, von siedendem Alkohol wird sie leichter aufgenommen und scheidet sich daraus beim Erkalten in Wäzchen wieder ab. Sie ist sehr wenig löslich in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzol, Essigäther und Aceton. In Essigsäure ist sie in der Wärme leicht, in der Kälte weniger löslich; aus der kaltgesättigten essigsauren Lösung erhält man sie beim langsamen Eindunsten in langen, glänzenden Nadeln. Die neutrale, wässrige Ammonsalzlösung giebt in ziemlicher Verdünnung die folgenden Reactionen:

Mit Bleizucker: eine im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliche Fällung.

Mit Kupferacetat: einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen, grünen Niederschlag.

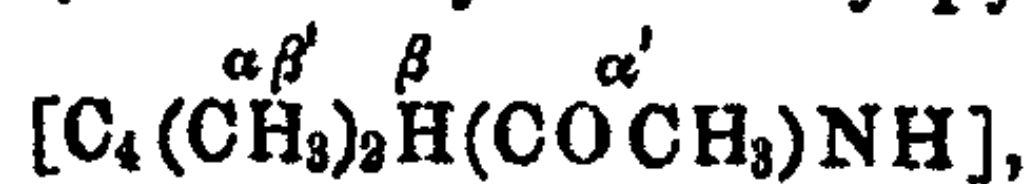
Mit Eisenchlorid: eine rothgelbe Fällung, die sich nicht im überschüssigen Eisenchlorid löst.

Mit Kobaltchlorid: einen lichtrothen Niederschlag.

Mit Quecksilberchlorid: eine weisse Fällung.

Die neue Säure giebt mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure in der Wärme eine grüne Färbung.

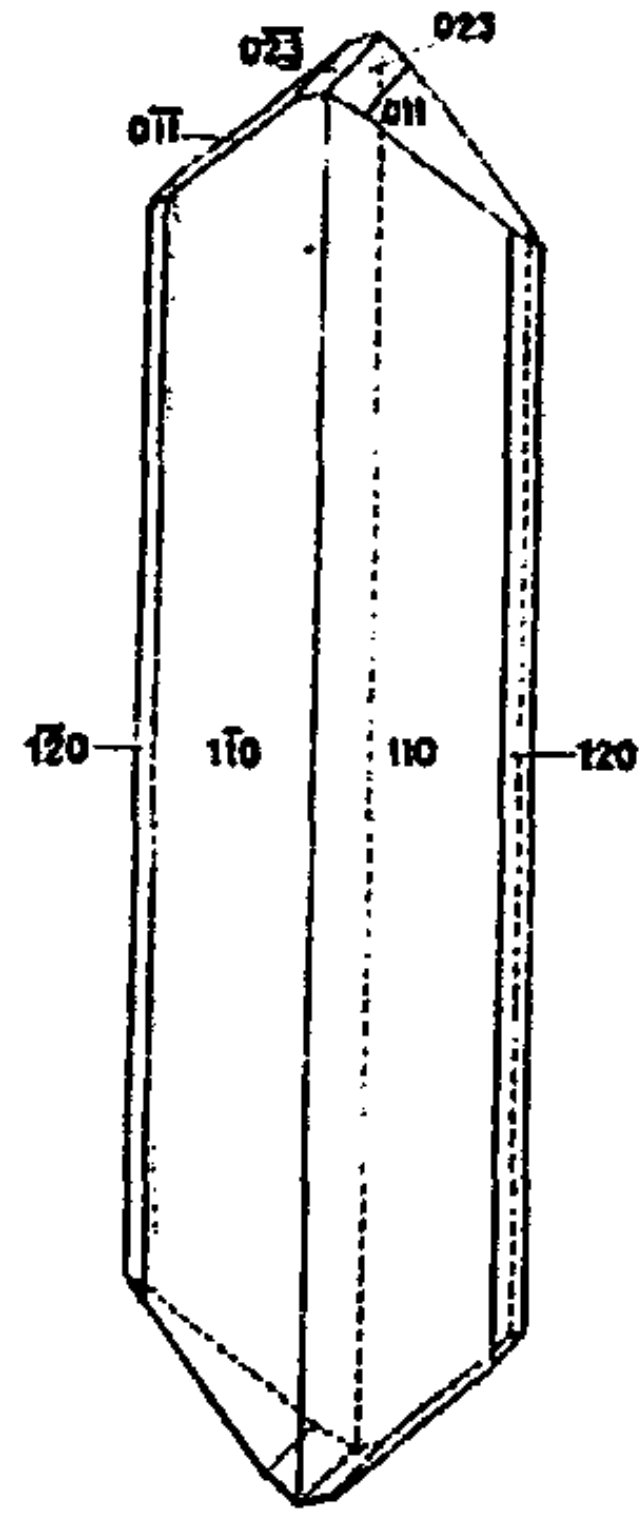
Das $\alpha\beta$ -Dimethyl- α' -acetylpyrrol,



entsteht, wie oben erwähnt wurde, bei der trockenen Destillation der Dimethylacetylcarbopyrrolsäure unter Atmosphärendruck; im Vacuum sublimirt die Säure grösstentheils unverändert. Zu seiner Darstellung wird die sorgfältig getrocknete Säure in einer kleinen Retorte aus dem Metallbade bei 200° langsam destillirt. Die Masse schmilzt unter lebhafter Kohlensäureentwicklung, und es destillirt eine ölige Flüssigkeit, welche im Retortenhalse in centimeterlangen Nadeln erstarrt. In der Retorte hinterbleibt ein kleiner kohligter Rückstand. Das Destillat wird behufs Reinigung in siedendem Wasser, das mit wenigen Tropfen kohlsaurem Natron alkalisch gemacht wird, gelöst und die beim Erkalten in Blättchen und kleinen Prismen sich ausscheidende Verbindung erst aus verdünntem Weingeist, dann aus siedendem Petroläther umkrystallisirt. Das unsymmetrische Dimethyl- α -acetylpyrrol oder α -Dimethylpyrrylmethylketon schmilzt bei 122—123°.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$
C	70.52	70.07 pCt.
H	8.35	8.02 »

Es ist in siedendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Essigsäure, Essigester und Chloroform, in Petroläther ist es wenig in der Kälte, leicht hingegen in der Wärme löslich. Es sublimirt schon bei 100° in kleinen Nadelchen und ist sehr leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Seine Dämpfe besitzen einen angenehmen an Pyrrylmethylketon erinnernden Geruch. Es wird von siedender Kalilauge nicht zersetzt und giebt mit Phenylhydrazin das entsprechende Hydrason. Das Dimethylacetylpyrrol ist also, wie es kaum anders zu erwarten war, eine wahre Ketonverbindung. Eine Silberverbindung konnte jedoch nicht erhalten werden, weil seine wässrige Lösung mit ammoniakalischem Silbernitrat eine sich sehr leicht schwärzende, weisse Fällung giebt. Mit Salzsäure gekocht bildet es eine gelbe Lösung, welche Dimethylpyrrol enthält; die Zersetzung lässt sich in diesem Falle sicherer als beim gewöhnlichen Pyrrylmethylketon nachweisen, weil die höheren Pyrrole mehr als das Pyrrol der Einwirkung der Säuren widerstehen. — Die *c*-Acetylpyrrole werden somit ebenso wie die *c*-Acetylindeole durch kochende, concentrirte Salzsäure gespalten, obwohl beide Klassen von Verbindungen Ketone sind.



Bei der langsamen Verdunstung einer kalt gesättigten Lösung des α -Metadimethylpyrrolmethylketons (Metadimethyl- α -acetylpyrrol) in Petroläther habe ich ziemlich gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche von Hrn. Dr. G. B. Negri näher untersucht wurden. Ich verdanke seiner Gefälligkeit folgenden Auszug seiner Messungen ¹⁾:

»Krystallsystem: Monoklin.

$a : b : c = 0.40214 : 1 : 0.84692$, $\beta = 78^\circ 16'$.

Beobachtete Formen:

(110), (120), (011), (023).
 ∞P $\infty P 2$ $P \infty$ $\frac{2}{3} P \infty$

Beobachtete Combinationen:

(110) (011), (110) (120) (011),
 (110) (120) (011) (023)«

[siehe Figur].

Winkel	Gemessen		n	Berechnet
	Grenzwerte	Mittel		
011 : 0 $\bar{1}$ 1	78° 24' — 80° 14'	79° 20'	5	*
110 : 1 $\bar{1}$ 0	42° 41' — 43° 6'	42° 59'	13	*
110 : 011	67° 11' — 68°	67° 42'	10	*
110 : 120	16° 17' — 17° 15'	16° 45'	15	16° 44'
$\bar{1}$ 10 : 011	85° 02' — 85° 57'	85° 25'	8	84° 56'
120 : 011	58° 32' — 58° 40'	58° 35'	3	58° 49'
$\bar{1}$ 20 : 011		74° 37'	1	74° 13'
023 : 0 $\bar{1}$ 1		68° 54'	1	68° 36'
$\bar{1}$ 10 : 023		88° 45'	1	89° 20'

»Die kleinen Krystalle sind immer verlängert im Sinne der Axe z und auf den Flächen (110) (120) gestreift nach [001]. Die Flächen der Form (011) sind untergeordnet und oft verzehrt; (023) kommt nur ausnahmsweise vor.«

»Spaltbarkeit nicht beobachtet.«

»Auf (110) bemerkt man sehr kleine Auslöschungsschiefe gegen z.«

Padua, den 17. Juni 1888.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

¹⁾ Die ausführliche Abhandlung ist in der »Rivista di Cristallografia italiana, diretta del Prof. R. Panebianco« nachzulesen.

528. **Francesco Anderlini**: Ueber einige Derivate des Pyrrolenphtalids.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Zweck der in der vorliegenden Mittheilung beschriebenen Versuche war, nachzusehen, ob in den Substitutionsproducten des Pyrrolenphtalids die substituierenden Radicale zunächst die Wasserstoffatome des Pyrrolkernes oder jene des Benzolrestes ersetzen. Es war zwar nach alle dem, was man über das Verhalten des Pyrrols weiss, von vorn herein sehr wahrscheinlich, dass die Pyrrolwasserstoffe leichter als die Benzolwasserstoffe ersetzbar wären, trotzdem aber erschien mir die experimentelle Beantwortung dieser Frage in dem vorliegenden Falle nicht ohne Interesse, um so mehr, als das Pyrrolenphtalid, infolge seiner Constitution, dazu besonders geeignet war.

Substitutionsderivate des Pyrrolenphtalids mit negativen, anorganischen Radicalen waren bis jetzt nicht bekannt, und ich habe daher zunächst die folgenden dargestellt.

Bibrompyrrolenphtalid.

Man erhält diesen Körper durch Versetzen einer Lösung von 2 g Pyrrolenphtalid in 15 g Eisessig in der Wärme mit 8 g Brom. Beim Abkühlen scheiden sich braungefärbte Krystalle aus, die nach dem Abfiltriren aus Alkohol umkrystallisirt werden. Der neue Körper stellt kleine, gelbe, seidenglänzende Nadeln dar, die bei 199° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_5Br_2NO_2$
Br	45.00	45.07 pCt.

Er ist in Wasser unlöslich und wird auch von siedendem Alkohol und von Aether nur schwierig aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit lebhaft rother Färbung.

Mononitropyrrolenphtalid.

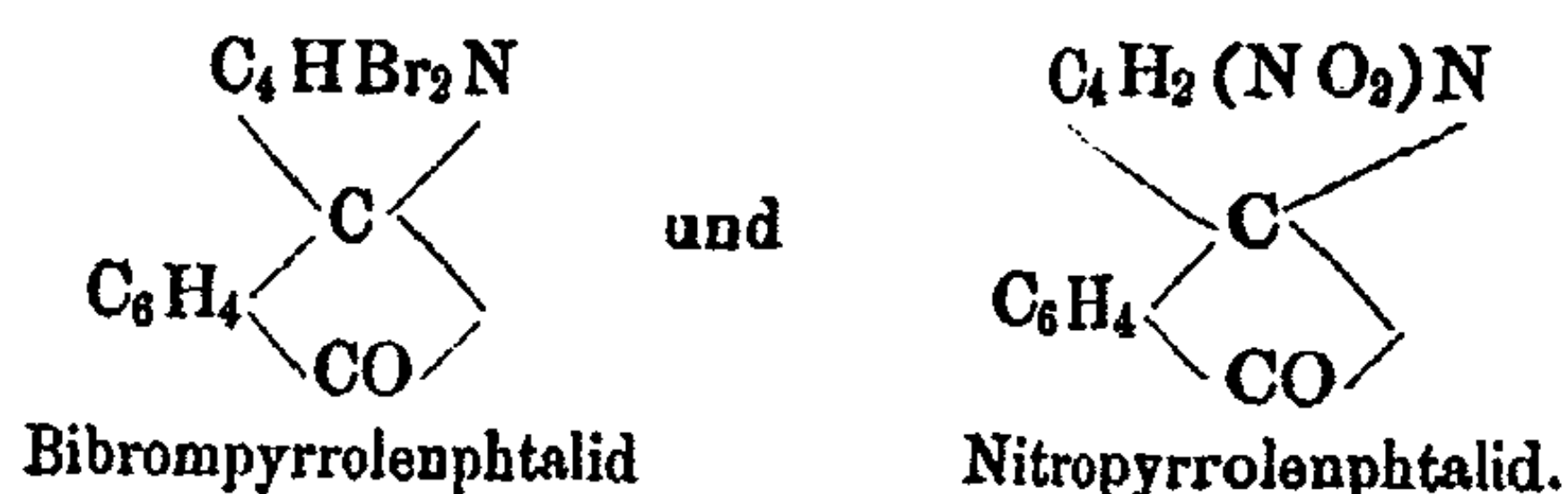
Es entsteht ein Körper dieser Zusammensetzung durch Auflösen des Pyrrolenphtalids in concentrirter Salpetersäure. Beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich eine gelbliche, flockige Fällung aus, die durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol mit Zuhülfe von Thierkohle weiter gereinigt wird. Beim Abkühlen erhält man Nadelchen, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_5(NO_2)NO_2$
C	59.79	59.50 pCt.
H	2.64	2.48 >
N	11.62	11.57 >

Das Mononitropyrrolenphtalid scheint sich nicht sehr zur Reduction zu eignen. Um über die Stellung des Broms bezw. der Nitrogruppe in den eben beschriebenen Verbindungen zu entscheiden, hat sich alsbald die Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung als besonders geeignet herausgestellt.

Ich habe zunächst das Pyrrolenphtalid selbst mit Brom in alkalischer Lösung behandelt, indem ich in der Wärme zu einer Lösung von Pyrrolenphtalid in Kalilauge (welche Lösung somit das Kalisalz der Pyrrolenphenylcarbinol-*o*-carbonsäure enthielt) Brom im Ueberschuss hinzufügte. Durch Ausziehen der alkalischen Lösung mit Aether liess sich Tetrabrompyrrol erhalten, und aus der mit schwefliger Säure angesäuerten Lösung konnte durch abermaliges Ausäthern Phtalsäure gewonnen werden. Ersteres wurde an seinen Eigenschaften und durch den directen Vergleich mit aus Pyrrol dargestelltem Tetrabrompyrrol als solches sicher erkannt, die Phtalsäure wurde durch Analyse des Silbersalzes, Schmelzpunkt und die Fluoresceinreaction nachgewiesen.

Nachdem ich mich so über die Wirkungsweise des Broms auf die alkalische Lösung des Pyrrolenphtalids unterrichtet hatte, habe ich das Bibrompyrrolenphtalid und Mononitropyrrolenphtalid in gleicher Weise behandelt und habe dabei aus der angesäuerten Flüssigkeit in beiden Fällen nur Phtalsäure erhalten können. Beide Verbindungen enthalten daher die substituierenden Radicale im Pyrrolkern und ihre Constitution ist durch die folgenden Formeln wiederzugeben:



Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass das Kalisalz der Pyrrolenphenylcarbinol-*o*-carbonsäure, $(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot [\text{C}:(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}) \cdot \text{OH}] \cdot \text{COOH})$, bei der trocknen Destillation mit kohlen-saurem Kali in Pyrrol und Benzol zerfällt.

Padua, im Mai 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

520. Giovanni de Varda: Ueber einige Derivate des *n*-Methylpyrrols.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Ueber die Substitutionsabkömmlinge des Pyrrols mit negativen organischen Radicalen liegen eine grosse Anzahl von Beobachtungen vor, aus welchen mit ziemlicher Sicherheit hervorgeht, dass bei der Einführung organischer Säurereste in das Pyrrol die in den α -Stellungen befindlichen Wasserstoffatome mit Vorliebe ersetzt werden und die der Imingruppe abliegenden Methinwasserstoffe erst dann an die Reihe kommen, wenn das erste Paar durch Alkoholradicale bereits ersetzt ist.

Ueber das Verhalten der tertiären Pyrrole, d. i. solcher, bei welchen der Iminwasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist, wurden in dieser Beziehung noch keine Erfahrungen gesammelt, und der Zweck meiner Versuche war, die Stellung der Säurereste zunächst in den Abkömmlingen des *n*-Methylpyrrols festzustellen ¹⁾.

Der Weg, den ich dabei zu befolgen hatte, war schon durch die Untersuchungen von Ciamician und Silber vorgezeichnet, welcher darin besteht, die vollständig bromirte fragliche Verbindung durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure in Dibrommaleinimid zu verwandeln. In meinem Falle war nun anstatt des Letzteren die Bildung des bis jetzt nicht bekannten Dibrommaleinmethylimids zu gewärtigen.

Ich habe daher zunächst diesen Körper darzustellen versucht, und es gelang, mir das Dibrommaleinmethylimid nach derselben Methode zu gewinnen, die beim Pyrrol zur nicht methylirten Verbindung führt.

Das nach der Vorschrift Ed. Hepp's ²⁾ bereitete Tetrabrompyrrol wurde durch Digestion mit Aetzkali und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung in das *n*-Methyltetrabrompyrrol übergeführt, welches aus siedendem Petroläther umkrystallisirt farblose, lange Nadeln darstellt, die bei 154—155° zu einer intensiv blauen Flüssigkeit schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₄ Br ₄ NCH ₃
Br	80.31	80.55 pCt.

Dieser Körper wurde nun in 3 Theile rauchende, auf 0° abgekühlte Salpetersäure langsam eingetragen und die unter lebhafter Reaction entstehende Lösung in 10 Theile Wasser eingegossen. Die weisse, krystallinische Ausscheidung lieferte beim mehrmaligen krystalli-

¹⁾ Da Hr. Dr. G. de Varda im nächsten Semester mein Institut verlässt, wird die von ihm begonnene Untersuchung von einem anderen meiner Schüler fortgesetzt und auch auf andere tertiäre Pyrrole ausgedehnt werden.

Ciamician.

²⁾ Kalle & Co., Diese Berichte XX, 123 P.

siren aus siedendem Wasser lange, lichtgelbe Nadeln, die bei 121° schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass in der That das gesuchte
Bibrommaleinmethylimid, $C_4Br_2O_2NCH_3$,
vorlag.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3O_2Br_2N$
C	22.35	22.34 pCt.
H	1.36	1.11 »
Br	59.29	59.40 »

Der neue Körper besitzt die Eigenschaften einer ätherartigen Verbindung, ist mit Wasserdämpfen flüchtig und seine Dämpfe haben einen stechenden, die Schleimhäute sehr reizenden Geruch.

n-Methylpyrrolglyoxylsäure, $C_4H_3(CO_2COOH)NCH_3$.

Zur Bestimmung der Stellung der Acetylgruppe im *n*-Methylacetylpyrrol (*n*-Methylpyrrol-methylketon) $C_4H_3(CO \cdot CH_3)NCH_3$, bin ich nicht direct von diesem Körper ausgegangen, sondern habe ihn zunächst durch Oxydation in die in der Ueberschrift genannte Säure übergeführt, erstens weil die Bromirung der Carbonsäuren, in der Regel, in der Pyrrolreihe besser von sich geht als die Bromirung der Ketonverbindungen, zweitens aber auch deshalb, weil es nicht ohne Interesse war, die Eigenschaften der *n*-methylirten Säure kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke habe ich mir nach der Methode von Ciamician und Dennstedt ¹⁾ eine grössere Menge von *n*-Methylacetylpyrrol aus *n*-Methylpyrrol dargestellt, wobei ich noch bemerken will, dass es sich zu der Bereitung des Letzteren empfiehlt, das rohe Einwirkungsproduct von Methyljodid auf Pyrrolkalium ²⁾, zur Entfernung des enthaltenen Pyrrols, längere Zeit über festem Kali zu kochen und dann zu fractioniren.

Zur Oxydation wurden je 5 g *n*-Methylacetylpyrrol in 500 g alkalisch gemachtem Wasser vertheilt und bei Siedehitze mit einer warmen Lösung von 15.5 g Kaliumpermanganat in 500 g Wasser (etwas weniger als die berechnete Menge) versetzt. Die Oxydation wird durch Kochen der fast entfärbten Flüssigkeit beendet, die zur Entfernung der darin noch enthaltenen, unverändert gebliebenen Ketonverbindung vor der Filtration im Dampfströme destillirt wird. Das alkalische, entsprechend eingeeengte, gelbgefärbte Filtrat wird schliesslich, nach dem Ansäuern, wiederholt ausgeäthert. Man erhält so in 50 procentiger Ausbeute eine gelbgefärbte krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2944.

²⁾ Ebendasselbst.

siedendem Benzol mit Hilfe von Thierkohle alsbald analysenrein gewonnen wird.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_7NO_3$
C	55.04	54.90 pCt.
H	4.63	4.57 »

Die *n*-Methylpyrrylglyoxylsäure bildet lichtgelbe Nadeln, die bei 141–142^o.5 unter Zersetzung schmelzen. Sie ist in Wasser, Benzol und Aether wenig löslich.

Das Silbersalz, $C_4H_3(COOCOAg)NCH_3$, entsteht als weisser Niederschlag beim Versetzen der wässerigen Ammonsalzlösung mit Silbersalpeter:

	Gefunden	Berechnet
Ag	41.30	41.46 pCt.

Die neue Säure ist viel beständiger als die Pyrrylglyoxylsäure, trotzdem bin ich nicht im Stande gewesen daraus den *n*-Methylpyrrolaldehyd zu erhalten; beim Erhitzen der Säure entsteht unter Kohlensäureentwicklung ein nach bitteren Mandeln riechendes Oel, welches jedoch viel Methylpyrrol enthält.

Eine glatte Spaltung wie bei der Thiönylglyoxylsäure konnte in meinem Falle und ebenso bei der Pyrrylglyoxylsäure nicht beobachtet werden.

Auch lässt sich meine Säure ebenso wenig wie die Pyrrylglyoxylsäure in die entsprechende Carbonsäure durch weitere Oxydation verwandeln.

Die Bromirung der *n*-Methylpyrrylglyoxylsäure in essigsaurer Lösung geht anstandslos von Statten, ich will jedoch gleich hervorheben, dass auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Brom nicht die vollständig bromirte Säure, sondern nur die

**Bibrom-*n*-methylpyrrylglyoxylsäure,
 $C_4Br_2H(COCOOH)NCH_3$**

erhalten wird. Diese Thatsache ist insofern bemerkenswerth, als die meisten Pyrrolderivate grosse Neigung haben sämtliche Methinwasserstoffe gegen die Halogene umzutauschen.

Bei der Darstellung oben genannter Bromverbindung wurde die Säure in 12 Theilen Eisessig in der Wärme gelöst und mit einer drei Molekülen entsprechenden Brommenge ¹⁾ versetzt. Die neue Verbindung beginnt sich alsbald krystallinisch auszuscheiden, ohne aber darauf zu achten, wurde das Ganze in Wasser gegossen, mit schwefliger Säure der Bromüberschuss entfernt und der erhaltene krystallinische Niederschlag über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die

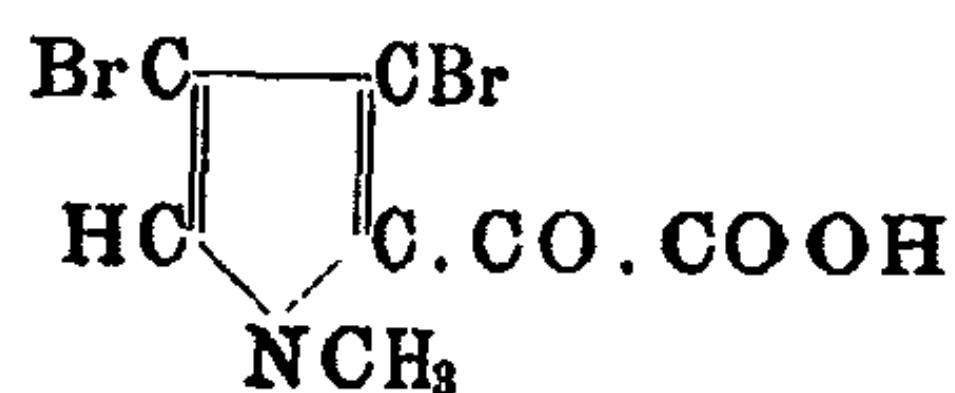
¹⁾ Spätere Versuche zeigten erst, dass die Menge des angewandten Broms unter den befolgten Bedingungen auf das Reactionsproduct nicht von Einfluss ist.

weisse krystallinische Fällung wird beim Trocknen gelb und behält diese Färbung auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Benzol bei. So gereinigt stellt sie schwefelgelbe kleine Prismen dar, die unter Aufblähen bei 160° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für C ₇ H ₅ Br ₂ NO ₃
Br	51.30	51.37 pCt.

Um das Verhalten der erhaltenen, gebromten Säure gegen Salpetersäure zu prüfen, wurde die neue Verbindung langsam in 10 Theile rauchender Salpetersäure eingetragen, die Lösung hierauf eine Viertelstunde auf dem Wasserbade digerirt und dann in die fünffache Menge Wasser gegossen. Aus der milchig getrübbten Flüssigkeit setzen sich nach einiger Zeit lange, farblose Nadeln und gelbe Oeltröpfchen ab. Zur Trennung der beiden Körper leistet die Destillation im Dampfstrom gute Dienste, indem früher die ölige Substanz und später der feste Körper, in weissen Flöckchen, übergeht. Letztere wurden auf dem Filter gesammelt und erwiesen sich nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser als reines, bei 121° schmelzendes Bibrommaleinmethylimid.

Aus der Bildung dieses Körpers folgt somit, dass die Bromatome in der Bibrom-*n*-methylpyrrylglyoxylsäure sich in den β-Stellungen befinden,



und dass somit in der *n*-Methylpyrrylglyoxylsäure und in dem *n*-Methylpyrrylmethylketon die Säurereste die α-Stellung einnehmen.

Padua, im Juli 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

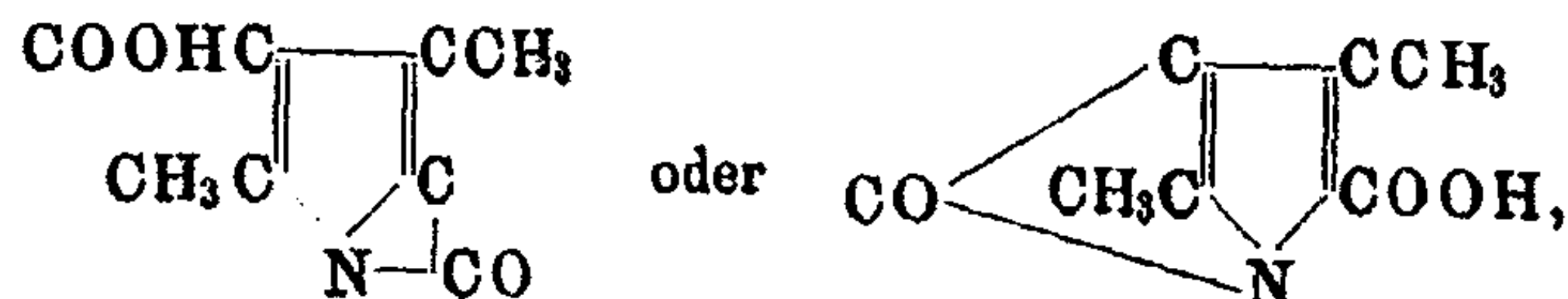
530. Gaetano Magnanini: Ueber einige Derivate des unsymmetrischen (meta) Dimethylpyrrols.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Ich habe schon in meiner vorhergehenden Mittheilung erwähnt, dass man beim Kochen der αβ'-Dimethylpyrroldicarbonestersäure mit Essigsäureanhydrid ein Iminanhydrid erhält; eine ganz ähnliche Wasserabspaltung findet nun auch statt, wenn man die freie αβ'-Dimethylpyrrol-αβ'-dicarbonsäure der gleichen Behandlung unterwirft. Die in

diesem letzteren Falle entstehende Anhydridsäure muss eine Constitution haben, die einer der beiden folgenden Formeln entspricht¹⁾:



und die Constitution des aus der Estersäure stammenden Anhydridsäureesters wird natürlich von der Stellung abhängen, die man der in der Estersäure enthaltenen freien Carboxylgruppe zuertheilt.

Aus der Metadimethylpyrroldicarbonestersäure hat L. Knorr²⁾ durch Kohlensäureabspaltung den Monocarbonsäureester und daraus die freie Metadimethylpyrrolmonocarbonsäure erhalten, von welcher es auch unentschieden blieb, ob die Carboxylgruppe sich in der α' - oder in der β -Stellung befinde.

Ich habe nun gefunden, dass diese von L. Knorr erhaltene Pyrrolmonocarbonsäure nicht im Stande ist, wenn man sie nach der Methode von Ciamician und Silber³⁾ mit Essigsäureanhydrid behandelt, ein dem Pyrocoll entsprechendes Iminanhydrid zu geben. Ich habe bei den diesbezüglichen Versuchen nur das in meiner früheren Abhandlung schon beschriebene, bei 122° schmelzende Dimethylacetylpyrrol erhalten können. Es folgt somit daraus, dass von den zwei in der Metadimethylpyrroldicarbonensäure enthaltenen Carboxylgruppen nur die eine die Eigenschaft besitzt, mit der Imingruppe in anhydridartige Bindung treten zu können, und da diese Verschiedenheit nur von der Stellung der Carboxylgruppen zum Iminrest abhängen kann, so wird man nicht fehl gehen, wenn man in Anbetracht der Pyrocollbildung aus der α -Carboxypyrrolsäure den Schluss zieht: dass pyrocollähnliche Iminanhydride nur aus solchen Pyrrolverbindungen entstehen können, welche eine Carboxylgruppe in der α -Stellung enthalten.

Dem Iminanhydrid der Metadimethylpyrroldicarbonensäure wird daher die erste der obigen Constitutionsformeln zukommen und dementsprechend wird auch dessen Aethylester gebaut sein. Die Metadimethylpyrroldicarbonestersäure enthält somit, wie dies in meiner ersten Mittheilung vorausgesetzt wurde, die freie Carboxylgruppe in der α' -Stellung.

¹⁾ Dass allen in dieser Abhandlung beschriebenen pyrocollähnlichen Iminanhydriden mit grösster Wahrscheinlichkeit die verdoppelten Formeln zukommen, ist für die folgenden Erörterungen nicht von Belang.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 318.

³⁾ Diese Berichte XVII, 103.

Iminanhydrid der Metadimethylpyrroldicarbonensäure.

Es ist bemerkenswerth, dass, während die α -Carbopyrrolsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erst ein flüssiges Zwischenproduct liefert, das nur beim stärkeren Erhitzen unter Essigsäureabspaltung Pyrocoll liefert, in meinem Falle schon einfaches Kochen genügt, um sowohl die Metadimethylpyrroldicarbonensäure, als auch deren Monoäthylester in die entsprechenden pyrocollähnlichen Iminanhydride zu verwandeln.

Die Knorr'sche unsymmetrische Dicarbonensäure wurde mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht; dabei färbt sich die anfangs gebildete Lösung fast schwarz, und nach einiger Zeit scheidet sich ein weisses Pulver aus, welches nach 3 bis 4 Stunden die Kolbenwände gänzlich bekleidet. Nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids und der gebildeten Essigsäure im luftverdünnten Raume hinterbleibt ein stark gefärbter Rückstand, der sich durch Waschen mit siedendem Alkohol von einer schwarzen, harzartigen Materie, aus der man dann durch siedendes Wasser das schon erwähnte, bei 122° schmelzende Metadimethyl- α -acetylpyrrol gewinnen kann, befreien lässt. Die so gewonnene Anhydridsäure wird in kohlen-saurem Natron behufs weiterer Reinigung gelöst, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure gefällt und der in der Wärme erhaltene pulverige Niederschlag mit Alkohol gekocht. Die Ausbeute beträgt 40—45 pCt. der angewandten Säure.

Die Metadimethylpyrroldicarbonanhydridsäure erinnert durch ihre Eigenschaften an die Pyrrolcarbon-säuren und das Pyrocoll zu gleicher Zeit. Von dem letzteren besitzt sie vor allem die Widerstandsfähigkeit und die Unlöslichkeit. Sie ist nämlich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, Petroläther und Chloroform auch in der Siedehitze fast vollkommen unlöslich; beim Erhitzen bis 300° bleibt sie fast unverändert (schwache Bräunung) und erst bei noch höherer Temperatur zerfällt sie zum Theil in Dimethylpyrrol und zum Theil in eine bei 272.5° schmelzende Verbindung, die, wie später gezeigt werden wird, Dimethylpyrocoll ist. Sie widersteht ziemlich gut der Einwirkung der Mineralsäuren, ihre Lösung in wässrigem Ammoniak scheint jedoch beim Kochen eine partielle Zersetzung, unter Bildung von Metadimethylpyrrol, zu erfahren.

Die Salze der Dimethylpyrroldicarbonanhydridsäure sind alle wenig löslich in Wasser, und ist dieselbe deshalb nur in verdünntem Ammoniak löslich.

Die neutrale, wässrige Ammonsalzlösung giebt die folgenden Reactionen:

- mit Chlorcalcium: einen gelatinösen Niederschlag,
- mit Chlorbaryum: eine fast unlösliche krystallinische Fällung,

mit Quecksilberchlorid: eine gelatinöse Fällung,
 mit Eisenchlorid: intensiv rothe Flocken,
 mit Eisenvitriol: eine grünliche, gelatinöse Fällung,
 mit Nickelsulfat: einen grünlichen Niederschlag,
 mit Kupferacetat: eine grün-blaue Fällung.

Das Silbersalz bildet eine gelbliche, amorphe Fällung, die zu einer harten Masse eintrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_6NO_3Ag$
Ag	39.45	39.70 pCt.

Das Magnesiumsalz entsteht nach einiger Zeit als krystallinische, aus glänzenden Nadelchen bestehende Ausscheidung beim Versetzen der verdünnten Ammonsalzlösung mit Magnesiumsulfat. Das Salz ist auch in der Kälte ziemlich wasserlöslich.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_6NO_3)_2Mg$
Mg	6.77	6.81 pCt.

Der Aethylester (Metadimethylpyrroldicarbonanhydridsäureester) entsteht, wie schon erwähnt, beim Kochen der Metadimethylpyrroldicarbonestersäure mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid durch 2—3 Stunden. Beim Erkalten scheiden sich fadenförmige, weisse Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Alkohol aus Essigsäure krystallisirt werden. Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich und schmelzen gegen 270° .

	Gefunden ¹⁾		Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$
	I.	II.	
C	61.53	61.50	62.16 pCt.
H	5.79	5.87	5.69 „

$\alpha\beta'$ -Dimethylpyrocoll (Metadimethylpyrocoll).

Dieser Körper entsteht, wie schon erwähnt wurde, beim Erhitzen der Metadimethylpyrroldicarbonanhydridsäure über 350° , daneben bildet sich jedoch auch *m*-Dimethylpyrrol. Zur Darstellung des Dimethylpyrocolls empfiehlt es sich daher, das Kupfer- oder das Silbersalz der Anhydridsäure trocken zu destilliren. Ich habe das scharf getrocknete Kupfersalz in einem kupfernen Schiffchen in einer weiten, schwer schmelzbaren Glasröhre im Kohlensäurestrome erhitzt. Unter Blausäureentwicklung setzt sich an den kälteren Stellen der Röhre ein aus gelben Nadeln bestehendes Sublimat ab, welches aus siedender Essigsäure umkrystallisirt wurde. Aus 14 g Kupfersalz wurden auf diese Weise 5 g Dimethylpyrocoll erhalten, das zum Schlusse durch

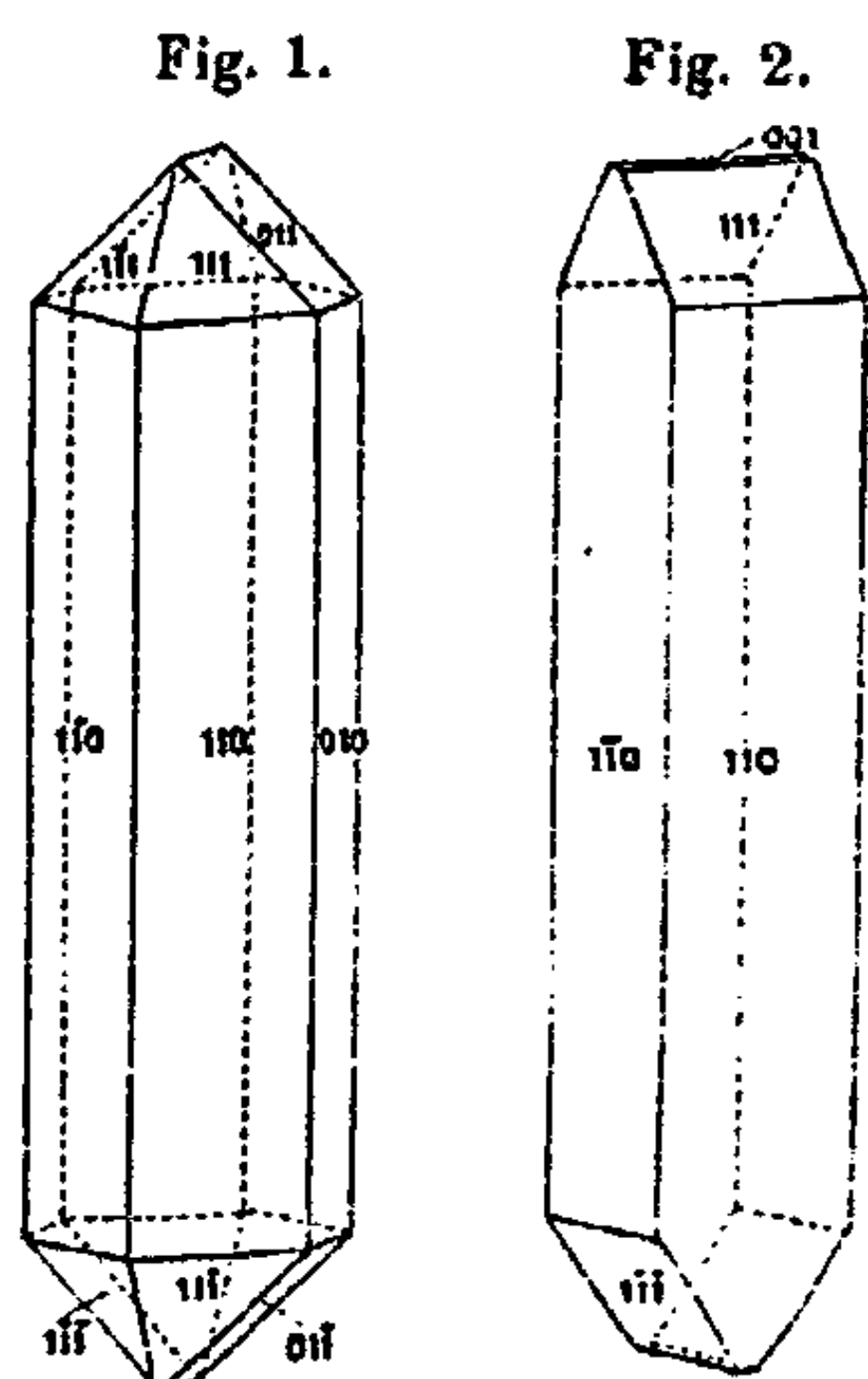
¹⁾ Die aus zwei verschiedenen Bereitungen herrührenden Präparate gaben trotz sorgfältiger Reinigung, wie man sieht, keine scharf stimmenden Kohlenstoffzahlen. Ich habe mich indessen durch die kleine Differenz nicht weiter aufhalten lassen, da über die Zusammensetzung des Esters kein Zweifel vorliegen konnte.

Krystallisation aus einem Gemische von Alkohol und Chloroform analysenrein gewonnen wurde.

	Gefunden	Ber. für C_7H_7NO
C	69.66	69.42 pCt.
H	6.11	5.78 »

Das *m*-Dimethylpyrocoll schmilzt bei $272-272.5^\circ$ und behält auch nach oftmaligem Krystallisiren eine lichtgelbe Farbe. Es ist unlöslich in Wasser, kaum in Aether und Petroläther, wenig in kaltem und etwas mehr in siedendem Alkohol löslich. In Essigsäure ist es ziemlich leicht und sehr leicht in Chloroform löslich.

Durch langsame Verdunstung der Chloroformlösung habe ich gut ausgebildete Krystalle erhalten, welche Hr. Dr. G. B. Negri näher untersucht hat. Er war so freundlich, mir die Ergebnisse seiner Messungen im Auszuge mitzutheilen.



Die kleinen gelben Krystalle sind meistens prismatisch ausgebildet und im Sinne der *z*-Axe verlängert (Fig. 1); seltener sind sie tafelförmig nach (001) ∞P entwickelt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der Substanz aus Chloroform habe ich hemidrische Krystalle erhalten können, an welchen die Form (011) $\check{P}\infty$ immer fehlt. Die Flächen aller Formen sind in der Regel uneben und gestreift.

Krystalssystem: rhombisch, geneigt-flächig hemidrisch.

$$a : b : c = 0.78834 : 1 : 0.94602.$$

Beobachtete Formen: ∞P , $\infty \check{P}\infty$, $+\frac{2}{P}$, $-\frac{2}{\check{P}}$, $\check{P}\infty$, oP , $k(111)$, $\bar{k}(111)$, (011), (001). ϵ

Winkel	Gemessen		n	Berechnet
	Grenzwerte	Mittel		
110 : 010	$51^\circ 38' - 51^\circ 54'$	$51^\circ 45'$	15	*
010 : 111	$58^\circ 34' - 58^\circ 59'$	$58^\circ 48'$	13	*
110 : 111	$32^\circ 50' - 33^\circ 43'$	$33^\circ 15'$	12	$33^\circ 12'$
010 : 011	$46^\circ 43' - 46^\circ 57'$	$46^\circ 49'$	7	$46^\circ 35'$
011 : 111	$40^\circ 56' - 41^\circ 02'$	$40^\circ 59'$	2	$41^\circ 05'$
011 : 110	$64^\circ 25' - 64^\circ 50'$	$64^\circ 35'$	5	$64^\circ 49'$

Die Krystalle spalten sich sehr vollkommen in dünne Blättchen nach (001) oP.

Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu (100), die erste Mittellinie ist negativ und normal auf (001); das optische Schema wird somit bea.

Die Doppelbrechung ist energisch, die Dispersion stark, $e < v$.

An drei Spaltblättchen (001) wurde im Mittel gefunden:

	roth	gelb	blau
2 Ea	44° 56'	46° 2'	54° 25'
2 Ha	30° 22'	31° 5'	35° 55'

An einem natürlichen Prisma wurde der kleinste Brechungsindex bestimmt:

$$110 : \bar{1}10 = 75^\circ 50', \quad \delta = 52^\circ 58' \text{ (roth)}, \quad = 53^\circ 29' \text{ (gelb)}, \\ = 54^\circ 8' \text{ (grün)}.$$

Aus diesen Daten ergibt sich:

$$\alpha = 1.4676 \text{ (roth)}, \quad = 1.4707 \text{ (gelb)}, \quad = 1.4746 \text{ (grün)}.$$

Pleochroismus ist sehr stark auf (010), (110); schwach auf Spaltblättchen. c

Das Metadimethylpyrocoll besitzt, wie das Pyrocoll, und wahrscheinlich wie alle Säureiminanhydride der Pyrrolreihe, sicher die verdoppelte Formel. Die Dampfdichte nach V. Meyer gelang zwar nicht, weil die Substanz nicht ohne Zersetzung vergasbar ist, doch beweist ein anderer Versuch, dass sein Molekül mindestens vierzehn Atome Kohlenstoff enthalten muss. Das *m*-Dimethylpyrocoll wird durch wässriges Kali kaum angegriffen und beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht nicht, wie zu erwarten war, die *m*-Dimethyl- α -carbopyrrolsäure, sondern eine complicirtere Säure, deren Studium Gegenstand einer nächsten Mittheilung sein wird.

Padua, im Juli 1888. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

581. M. Gläser und W. Kalmann: Zur Analyse des Roncegno-Wassers.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Frat. Dr^t Waiz haben uns in Berücksichtigung des Umstandes, dass die Heilquelle zur Zeit der todten Saison spärlicher fließt, neuerdings mit der Untersuchung einer zur Zeit der regsten Saison entnommenen Probe des Wassers aus dem Berge Tesobo betraut, welche Wasserprobe uns am 9. Juni d. J. zugestellt wurde.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Dichte des Wassers bei 18° C. 1.00756

1 Liter Roncegno-Wasser (t = 18° C.) enthält:

Kieselsäure — SiO_2	0.1274 g
Schwefelsäure — SO_3	4.6791 »
Arsensäure — As_2O_5	0.1240 »
Phosphorsäure — P_2O_5	0.0134 »
Chlor — Cl	0.0026 »
Kupferoxyd — CuO	0.0152 »
Eisenoxydul — FeO	0.0034 »
Eisenoxyd — Fe_2O_3	1.2543 »
Manganoxydul — MnO	0.0792 »
Kobaltoxydul — CoO	0.0171 »
Nickeloxydul — NiO	0.0417 »
Zinkoxyd — ZnO	0.0061 »
Thonerde — Al_2O_3	0.4676 »
Kalk — CaO	0.7853 »
Magnesia — MgO	0.1219 »
Kali — K_2O	0.0216 »
Natron — Na_2O	0.1337 »
Organische Substanz	0.2280 »

Aus den vorstehenden Zahlen berechnet sich die folgende nähere Zusammensetzung:

1 Liter Roncegno-Wasser (t = 18° C.) enthält:

Arsensäurehydrat — H_3AsO_4	0.1531 g
Schwefelsaures Eisenoxydul — FeSO_4	0.0072 »
Schwefelsaures Eisenoxyd — $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	3.0980 »
Phosphorsaures Eisenoxyd — $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$	0.0285 »
Schwefelsaure Thonerde — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1.5572 »
Schwefelsaures Manganoxydul — MnSO_4	0.1684 »
Schwefelsaures Kobaltoxydul — CoSO_4	0.0353 »
Schwefelsaures Nickeloxydul — NiSO_4	0.0862 »
Schwefelsaures Zinkoxyd — ZnSO_4	0.0121 »
Schwefelsaures Kupferoxyd — CuSO_4	0.0306 »
Schwefelsauren Kalk — CaSO_4	1.9072 »
Schwefelsaure Magnesia — MgSO_4	0.3657 »
Schwefelsaures Kali — K_2SO_4	0.0400 »
Schwefelsaures Natron — Na_2SO_4	0.3009 »
Chlornatrium — NaCl	0.0043 »
Kieselsäure — SiO_2	0.1274 »
Organische Substanz	0.2280 »
Fixer Rückstand	8.1501 g
Direct gefunden	8.1440 »

Ein Vergleich dieser Analyse mit der von uns bereits publicirten (diese Berichte XXI, 1637) ergibt eine wesentliche Abnahme im Arsensäuregehalt (38.1 mg pro Liter), die anderen Bestandtheile wurden nahezu in gleichen Mengen gefunden, welcher Umstand sich aus dem verschiedenen Grade der Verwitterungsfähigkeit der das Quellgebiet bildenden Gesteine wohl erklären lässt.

Bielitz. Laborator. d. k. k. Staatsgewerbeschule, im August 1888.

582. H. Gutzeit: Ueber das Vorkommen fester Kohlenwasserstoffe im Pflanzenreiche.

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im Augustheft dieser Berichte, Seite 2598, haben die Herren Helen C. S. Abbot und Henry Trimble darüber berichtet, dass ihnen in *Cascara amarga*, sowie in *Phlox Carolina* die Auffindung einer bei $196.2 - 196.4^{\circ} \text{C}$. schmelzenden, seidenglänzende, nadel-förmige Krystalle bildenden Substanz von der Zusammensetzung $(\text{C}_{11}\text{H}_{18})_x$ gelungen sei.

An die Mittheilung dieser interessanten Entdeckung knüpfen sie die Bemerkung:

»Flüssige Kohlenwasserstoffe treten im Pflanzengebiete häufig auf; das Vorkommen dieser Klasse von Verbindungen in fester oder krystallinischer Form scheint noch nicht beobachtet zu sein.«

Diese Aeusserung veranlasst mich daran zu erinnern, dass das Vorkommen fester Kohlenwasserstoffe im Pflanzenreiche auch von mir mit Sicherheit nachgewiesen worden ist.

In jungen Früchten von *Heracleum giganteum* hort. wurden nämlich schon 1877 und 1878 Kohlenwasserstoffe von mir aufgefunden, die bei $61 - 63^{\circ} \text{C}$., sowie solche, die bei $66 - 71^{\circ} \text{C}$. schmolzen, und ebenfalls 1878 in jungen Früchten von *Heracleum Sphondylium* L. solche, deren Schmelzpunkt zwischen 65 und 71°C ., und in jungen Früchten von *Pastinaca sativa* L. solche, deren Schmelzpunkt zwischen 64 und 71°C . lag.

Diese sämmtlichen Verbindungen zeigten in ihrem gesammten physikalischen und chemischen Verhalten den Paraffinen Eigenthümliches und waren auch thatsächlich Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n} , also den Olefinen angehörige Körper.

In der betreffenden Abhandlung¹⁾ heisst es auf Seite 23:

»Die Substanz ist geschmack- und geruchlos, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Chloroform, auch in Benzin und Petroleumäther, sowie besonders leicht in Schwefelkohlenstoff. Siedender Aether und siedender Alkohol lösen ebenfalls beträchtliche Mengen derselben, doch scheidet sie sich aus ersterem beim Erkalten zum Theil, aus letzterem fast vollständig wieder aus. Die Lösung von 0.1 Gramm der Substanz in 4 Gramm siedenden Alkohols erstarrt beim Erkalten gänzlich, und nach recht langsamer Abkühlung besteht die ausgeschiedene weisse Masse aus wohl ausgebildeten mikroskopischen Krystallblättchen. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit leuchtender Flamme vollständig, ohne etwa zunächst einen kohligen Rückstand zu geben, und in einem engen Reagircylinder erhitzt, geht sie theils in Dampfform über, theils zieht sie sich an den Glaswandungen herauf und erstarrt dann zu einer durchscheinenden Masse. Mit concentrirter Schwefelsäure sowohl, als auch mit Natronlauge tüchtig verrieben, wird sie in der Kälte gar nicht verändert und ebenfalls nicht oder doch fast nicht in der Hitze des Wasserbades.«

Ferner sei auch daran erinnert, dass von anderen Forschern ebenfalls das Vorkommen fester Kohlenwasserstoffe im Pflanzenreiche bereits festgestellt worden ist, denn schon Th. de Saussure²⁾ und nach ihm Blanchet³⁾, sowie später Flückiger, Stierlin⁴⁾ und Power⁵⁾ fanden, dass das Stearopten des Rosenöls ein den Olefinen oder den Paraffinen angehöriger Kohlenwasserstoff ist, dem nach Power die Formel $C_{16}H_{34}$ zukommen soll.

Jena, den 2. October 1888.

¹⁾ Beiträge zur Pflanzenchemie, Jena 1879; desgl. in der Jenaischen Zeitschrift für Naturwissenschaften 13, Suppl.-Heft 1, 1.

²⁾ Annales. de Chim. et de Phys. 18, 337; desgl. Berzelius' Jahresbericht 1, 105.

³⁾ Annalen der Pharmacie, 7, 154.

⁴⁾ Pharm. Journ. and Transact., 2. Serie X, 147.

⁵⁾ Pharmakognosie des Pflanzenreichs von F. A. Flückiger, 1881, Seite 156.

598. Friedrich Mayer: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin¹⁾.

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Durch die im letzten Hefte der »Berichte« enthaltene Mittheilung von Griess und Harrow²⁾ über die Reaction von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin sehe ich mich veranlasst, die Resultate, die von mir über diese Reaction, mit der ich mich schon seit längerer Zeit beschäftige, gewonnen wurden, der Gesellschaft ebenfalls vorzulegen.

Wie aus der Abhandlung der genannten Forscher hervorgeht, liessen dieselben stets nur kleine Mengen salpetriger Säure auf jene Base einwirken und gewannen auf diese Weise einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_{10}N_6O_3$, dem sie den Namen Dinitrosopentamethylentetramin zuertheilten. Im Gegensatz dazu verwandte ich bei meinen Versuchen einen Ueberschuss an salpetriger Säure und fand, dass je nach den Versuchsbedingungen die Reaction in zweierlei Weise verlaufen kann und alsdann zwei bezüglich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften total verschiedene Körper resp. ein Gemenge derselben liefert. Lässt man nämlich salpetrige Säure im Ueberschuss mit einem Male auf Hexamethylenamin einwirken, so entsteht ein wohlcharakterisirter Körper von der Zusammensetzung $C_3H_6N_6O_3$, versetzt man hingegen die vermischten Auflösungen von Hexamethylenamin und Natriumnitrit ganz allmählich mit verdünnter Säure, so dass während der Reaction ein Ueberschuss an salpetriger Säure nach Möglichkeit vermieden wird, so scheidet sich neben jener Verbindung ein Product von der Zusammensetzung $C_5H_{10}N_6O_3$ aus, das sich als identisch mit dem von Griess und Harrow aufgefundenen Dinitrosopentamethylentetramin erwies.

In Erwägung der Thatsache, dass Hexamethylenamin bei Gegenwart von Mineralsäuren rasch wieder unter Wasseraufnahme in Formaldehyd und Ammoniak³⁾ zerfällt, arbeitete ich stets in sehr verdünnter wässriger Lösung.

I. Trimethyltrinitrosamin, $C_3H_6N_6O_3$.

Zur Gewinnung des stickstoffreicheren der beiden Reactionsproducte wird die gut mit Eis gekühlte Lösung von 1 Gewichtstheil Hexamethylenamin in 40 Gewichtstheilen Wasser mit ebenfalls gekühlter verdünnter Salzsäure, die ca. $1\frac{1}{2}$ Gewichtstheile Chlorwasserstoffsäure enthält, versetzt und sofort eine Auflösung von $2\frac{1}{2}$ Gewichts-

¹⁾ Manche Autoren bevorzugen für diese Base die Bezeichnung Hexamethylentetramin; Butlerow, der Entdecker derselben, hatte sich für den Namen Hexamethylenamin entschieden, cf. Ann. Chem. Pharm. CXV, 325.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2737.

³⁾ cf. Tollens, diese Berichte XVII, 655.

theilen Natriumnitrit in wenig Wasser zugegeben. Unter Aufbrausen scheidet sich sofort oder nach wenigen Minuten eine gelbliche krystallinische Masse ab, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt. Nach ungefähr 15 Minuten wird dieselbe von der kräftig nach Formaldehyd riechenden Flüssigkeit abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Porzellan abgesaugt.

Auf diese Weise wurden stets 50 — 60 und zuweilen noch mehr Procente vom Gewicht des angewandten Hexamethylenamins an Rohproduct erhalten.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erwies sich die Substanz in der Regel als rein. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 105—106°.

Von Aceton wird der Körper schon in der Kälte mit Leichtigkeit aufgenommen. Ziemlich leicht löst er sich auch in siedendem Alkohol, aus welcher Lösung er beim Erkalten in gelblichen seidenglänzenden Nadelchen auskrystallisirt; beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung hinterbleibt er in hübschen gelben Prismen. Weniger leicht löslich ist das Reactionsproduct in warmem Benzol, Chloroform oder Aether, unlöslich hingegen in Petroläther.

Die Analyse der mehrfach aus absolutem Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab folgende Resultate:

- I. 0.2991 g lieferten 0.2285 g Kohlensäure und 0.0976 g Wasser.
- II. 0.3008 g lieferten 0.2300 g Kohlensäure und 0.0983 g Wasser.
- III. 0.1597 g lieferten 66.2 ccm feuchten Stickstoff¹⁾ von 8° bei 733.2 mm Barometerstand.
- IV. 0.1465 g lieferten 61.5 ccm Stickstoff von 15° bei 744.8 mm Barometerstand.
- V. 0.2192 g lieferten 0.1662 g Kohlensäure und 0.0713 g Wasser.
- VI. 0.1596 g lieferten 65.8 ccm Stickstoff von 13.5° bei 753.3 mm Barometerstand.

	Gefunden						Berechnet für $C_3H_6N_6O_3$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	20.83	20.85	—	—	20.68	—	20.69 pCt.
H	3.63	3.63	—	—	3.61	—	3.45 »
N	—	—	48.29	48.16	—	48.18	48.28 »
O	—	—	—	—	—	—	27.58 »
							100.00 pCt.

¹⁾ Wegen des ungewöhnlich hohen Stickstoffgehaltes erforderte die Substanz bei der Analyse ganz besondere Aufmerksamkeit. Um sicher zu sein, dass dem nach Dumas' Methode entwickelten Stickstoff keine Kohlensäure beigemengt blieb, wurde das Gas in einem Apparate aufgefangen, der am oberen Ende, unterhalb des Glashahns, zu einer ca. 50 ccm fassenden Kugel erweitert war. Der Stickstoff wurde alsdann in gewohnter Weise in das Messrohr umgefüllt und über Wasser gemessen.

Das Analysenmaterial rührte von verschiedenen Darstellungen her.

Vorstehende Analysenzahlen weisen auf eine Formel hin, für die der einfachste Ausdruck $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}$ ist. Die wahre Moleculargrösse konnte, da die Substanz in kaltem Eisessig hinreichend und ohne Zersetzung löslich ist, nach Raoult's Gefriermethode mit genügender Schärfe bestimmt werden.

Der Berechnung des Moleculargewichts aus dem Gefrierversuche wurde die Moleculardepression in Eisessiglösung $T = 39$ zu Grunde gelegt.

Es kamen zur Auflösung:

I. 1.2940 g Substanz in 99.57 g Eisessig.

II. 1.1614 g Substanz in 119.35 g Eisessig.

Gefrierpunkt des Eisessigs	Gefrierpunkt der Lösung	De- pression	De- pression für 1 g in 100 g Eisessig	Moleculargewicht	
				Gefunden	Berechnet für $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$
I.					
14.82	14.57	14.567°	0.260°	0.200°	195
14.88	14.56				
14.83	14.57				
	14.567°				174
II.					
14.71	14.50	14.500°	0.203°	0.198°	197
14.70	14.50				
14.70	14.50				

Die der angenommenen Formel benachbarten Multipla von $\text{CH}_2\text{N}_2\text{O}$ erfordern bezüglich die Moleculargewichte 116 und 232, zwei Werthe, die viel zu weit von dem durch den Versuch gefundenen abweichen, um für den vorliegenden Körper in Betracht zu kommen. Es ergibt sich somit für denselben unzweifelhaft die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$.

Von chemischen Eigenschaften der Verbindung $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_3$ ist vor allem die Empfindlichkeit gegen Wasser und Säuren anzuführen.

Beim Liegen an feuchter Luft verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden unansehnlich. Uebergiesst man sie mit Wasser, so tritt schon in der Kälte, wenn auch nur ganz geringe, Stickstoffentwicklung ein. Unter siedendem Wasser schmilzt die Substanz zu einem gelben Oele, das sich allmählich unter Stickstoffentwicklung in Wasser auflöst; die Zersetzungsflüssigkeit enthält alsdann Formaldehyd.

Rascher und fast quantitativ erleidet der Körper diese Zersetzung beim Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Eisessig.

I. 0.1723 g wurden im Kohlensäurestrom mit sehr verdünnter Schwefelsäure erwärmt und ergaben 70.5 ccm Stickstoff von 16.5° bei 740.0 mm Barometerstand.

II. 0.1729 g lieferten 70.2 ccm Stickstoff von 16° bei 743.5 mm Barometerstand.

N ₂	Gefunden		Berechnet für C ₃ H ₆ N ₆ O ₃ 48.28 pCt.
	I.	II.	
	46.51	46.29	

Die Zersetzungsflüssigkeit zeigt den intensiven Geruch und alle Reactionen des Formaldehyds: Fehling'sche Lösung wird von ihr in der bekannten Weise schwach reducirt, vor Allem aber charakterisch für das Vorhandensein von Formaldehyd ist die vortreffliche Legler'sche¹⁾ Hexamethylenaminprobe mit Ammoniak und Bromwasser.

Die quantitative Abspaltung des Stickstoffs durch Erwärmen der Substanz mit verdünnten Säuren wird allerdings durch Nebenreactionen beeinträchtigt. Stets konnten Spuren von Ammoniaksalz nachgewiesen werden. Im Grossen und Ganzen verläuft die Reaction aber jedenfalls im Sinne der Gleichung:



Concentrirte Säuren zersetzen die Verbindung momentan unter Entwicklung nitroser Dämpfe. Erhitzt man den Körper im Röhrchen, so entweichen ebenfalls nitrose Dämpfe, während sich die Glaswand mit einer weissen Substanz überzieht; beim Erhitzen auf dem Platinblech tritt Verpuffung ein.

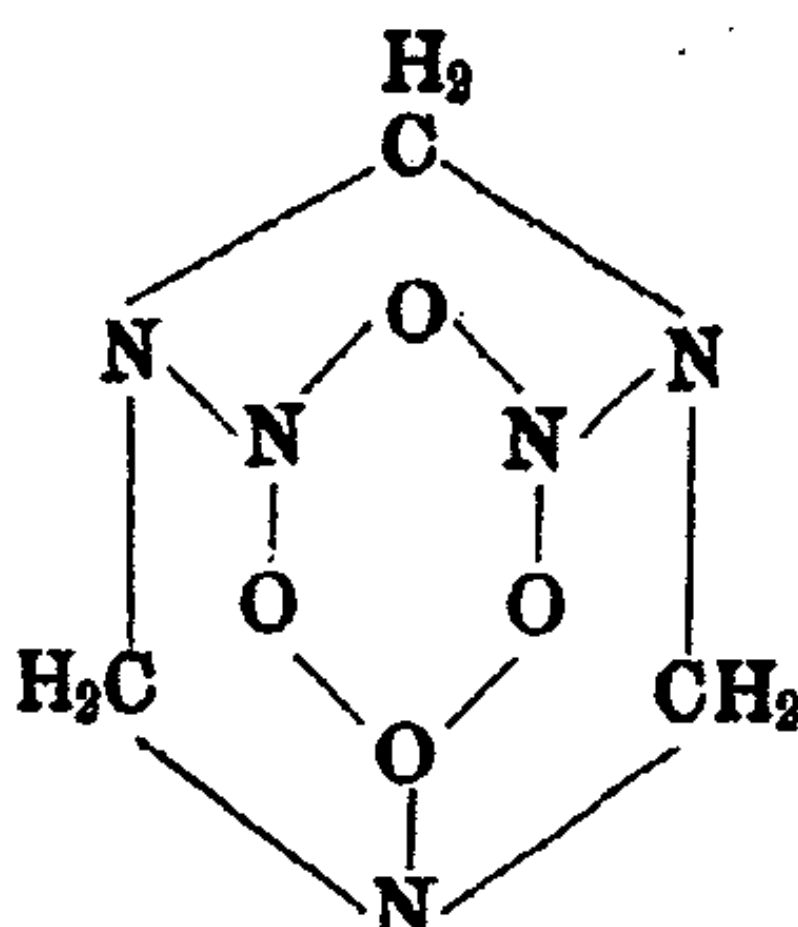
Dass die vorliegende Verbindung Nitrosgruppen enthält, war von vornherein anzunehmen. Sie zeigt auch die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise, eine Reaction, deren Gelingen bei Fettkörpern²⁾ auf das Vorhandensein von an Stickstoff gebundenen Nitrosgruppen hindeutet. Ich möchte deshalb für den Körper C₃H₆N₆O₃ den Namen Trimethyltrinitrosoamin vorschlagen.

Versucht man, sich von der Structur des Trimethyltrinitrosoamins eine Vorstellung zu machen, so muss eine Formel gewählt werden, die einerseits der leichten Zersetzung des Körpers in Stickstoff und Formaldehyd, andererseits der Anwesenheit und der vermutheten Stellung der Nitrosgruppen Rechnung trägt. Vielleicht dürfte nachstehende Constitutionsformel die Bindungen der Atome innerhalb des Trimethyltrinitrosoamin-Moleküls einigermaassen zutreffend veranschaulichen. Hiernach sind je drei Methylengruppen und Stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3350.

²⁾ V. Meyer und Janny, Diese Berichte XV, 1529.

atome abwechselnd mit einander und zwar zu einem sechsgliedrigen Ringe verbunden, der an den Stickstoffatomen mit einem zweiten Ringe in Verbindung steht, welcher von den drei noch übrigen Stickstoffatomen und den drei Sauerstoffatomen gebildet wird.

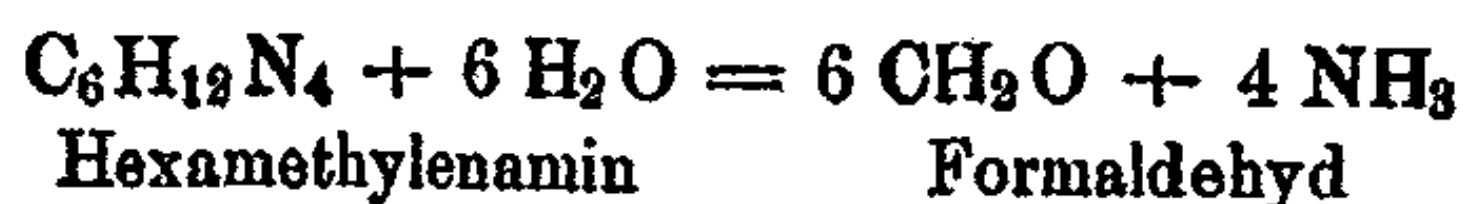


Möglicherweise gelingt es, durch das Studium der Reductiionsproducte des Körpers die Constitution desselben mit Sicherheit zu erkennen.

Es erübrigt nun noch die Entstehung des Trimethyltrinitrosoamins — durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin — zu erklären.

Am meisten scheint mir die Annahme gerechtfertigt, dass bei der Umwandlung eines Moleküls Hexamethylenamin in zwei Moleküle Trimethyltrinitrosoamin ausser dem von der salpetrigen Säure herührenden Stickstoffe auch noch Ammoniak zum Aufbau verwendet wird, das einem zweiten Hexamethylenaminmoleküle entstammt. Nachstehende Gleichungen mögen den wahrscheinlichen Vorgang veranschaulichen.

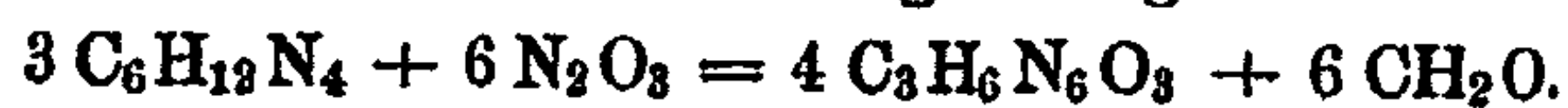
I. Phase:



II. Phase:



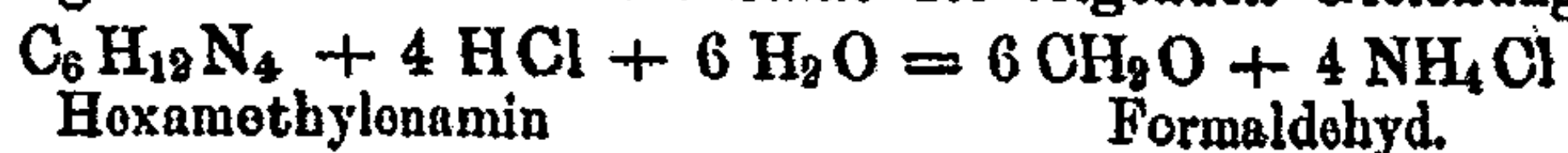
Hieraus ergibt sich die Gesamtgleichung:



Leider ist es unmöglich, die Reaction quantitativ zu verfolgen.

Verfährt man nämlich bei der Darstellung des Trimethyltrinitrosoamins auf die oben beschriebene Weise, so enthält, direct nach dem Abfiltriren des Nitrosoproducts, das Filtrat stets noch unangegriffenes Hexamethylenamin; lässt man aber die ganze Reactionsmasse längere Zeit stehen, so wird das fertig gebildete Product von der vorhandenen Säure weiter in Formaldehyd und Stickstoff zersetzt.

Ausserdem verläuft stets und ganz unabhängig von den besprochenen Umsetzungen eine Reaction im Sinne der folgenden Gleichung:



Verfährt man in der Weise, dass man einen kräftigen Strom gasförmiger salpetriger Säure in gekühlte verdünnte Hexamethylenaminlösung einleitet, so verläuft die gewünschte Reaction noch weit unvollkommener als unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen in concentrirter Lösung aber geht die Umsetzung in ganz anderem Sinne vor sich, und es resultirt hauptsächlich der Körper $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$ von dem unten weiter die Rede sein wird.

II. Dinitrosopentamethylentetramin, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_2$.

Bei den dahin zielenden Versuchen, die Ausbeute an Trimethylen-trinitrosamin zu erhöhen, wurde auch einmal so operirt, dass zu den vermischten wässrigen Auflösungen von Hexamethylenamin und Natriumnitrit unter Eiskühlung ganz allmählich verdünnte Salzsäure zugegeben wurde; die Ausbeute an gelblichem Rohproducte blieb noch hinter der früheren zurück.

Seltsamerweise löste sich dasselbe jedoch bedeutend schwerer in siedendem Alkohol als das früher erhaltene. Nach wiederholtem Auskochen mit wenig Alkohol blieb ein fast weisser Rückstand, der aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt, hübsche Nadelchen lieferte, die scharf bei $202 - 203^\circ$ — also fast 100° höher als Trimethylen-trinitrosamin — schmolzen.

Als in einem weiteren Versuche zur Zersetzung des Natriumnitrits Essigsäure verwendet wurde, betrug das Gewicht des Rohproductes mehr als das des angewendeten Hexamethylenamins und bestand wesentlich aus der neuen Verbindung.

Das neue Reactionsproduct war in allen Lösungsmitteln sehr viel schwerer löslich als Trimethylen-trinitrosamin; es wurde deshalb bei weiteren Darstellungen das Rohproduct durch Ausschütteln mit wenig kaltem Aceton von leichtlöslichem Producte befreit.

Am leichtesten löst sich der höher schmelzende Körper in heissem Aceton. An siedendem Alkohol verbraucht man zur Auflösung desselben mehr als das hundertfache Gewicht.

Die aus absolutem Alkohol umkrystallisirte und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die nachstehenden Daten:

- I. 0.1441 g lieferten 0.1690 g Kohlensäure und 0.0719 g Wasser.
- II. 0.1357 g lieferten 52.7 ccm Stickstoff von 13.5° bei 744.5 mm Barometerstand.
- III. 0.1674 g lieferten 0.1989 g Kohlensäure und 0.0884 g Wasser.
- IV. 0.2314 g lieferten 89.5 ccm Stickstoff von 12.5° bei 747.0 mm Barometerstand.

	Gefunden				Berechnet für $C_5H_{10}N_6O_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	81.98	—	32.40	—	32.26 pCt.
H	5.54	—	5.54	—	5.38 »
N	—	44.86	—	45.02	45.16 »
O	—	—	—	—	17.20 »
					100.00 pCt.

Die Analyse deutet somit auf die Formel $C_5H_{10}N_6O_2$ als die wahrscheinlichste Formel hin.

Das Analysenmaterial von III. und IV. stammt von Darstellungen, bei denen das Natriumnitrit mit Essigsäure zersetzt worden war.

Auf eine Moleculargewichtsbestimmung musste leider verzichtet werden, da der Körper durch Eisessig, das einzige hier in Betracht kommende Lösungsmittel, schon in der Kälte unter langsamer Gasentwicklung zersetzt wird.

Schon aus den bis jetzt mitgetheilten Daten geht die Identität des zweiten Reactionsproductes der Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylenamin mit dem Dinitrosopentamethylentetramin von Griess und Harrow mit Sicherheit hervor. Den Schmelzpunkt meines Productes habe ich allerdings immer nur bei $202 - 203^\circ$ gefunden, also $4-5^\circ$ niedriger als die genannten Forscher für ihren Körper angeben.

Eine weitere Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit denen von Griess und Harrow betrifft das Verhalten des Körpers $C_5H_{10}N_6O_2$ gegen Wasser und verdünnte Säuren, durch deren Einwirkung zwei Drittel des Stickstoffs in Gasform, der Rest in der Form von Ammoniak abgespalten wird.

0.1788 g Substanz lieferten beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure im Kohlensäurestrom 48.0 ccm Stickstoff von 16° bei 744.0 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{10}N_6O_2$
N ₄	30.63	30.10 pCt.

Auch das Dinitrosopentamethylentetramin giebt die Liebermannsche Nitrosoreaction.

Bei der im zweiten Theil meiner Mittheilung beschriebenen Darstellungsweise ist offenbar das Dinitrosopentamethylentetramin entstanden, als erst nur noch geringe Mengen salpetriger Säure mit viel Hexamethylenamin in Verbindung treten konnten. Die erst später im Ueberschuss vorhandene salpetrige Säure vermag allem Anscheine nach das einmal gebildete oder gar schon ausgeschiedene Dinitrosopentamethylentetramin nicht weiter zu verändern, sondern verwandelt weitere Mengen Hexamethylenamin in Trimethyltrinitrosamin.

Ueber die Reaction von salpetriger Säure auf directe Condensationsproducte anderer Aldehyde mit Ammoniak habe ich in der

Litteratur keine Angaben auffinden können. Hingegen existiren von den dem Hydrobenzamid und Furfuramid bezügl. isomeren Basen, dem *Amarin*¹⁾ und *Furfurin*²⁾, normale Mononitroverbindungen. Unter gewissen Versuchsbedingungen aber wurden mit salpetriger Säure aus den genannten Basen auch complicirte stickstoffreichere Körper erhalten, von denen jedoch nur das Furfurinderivat von der Zusammensetzung $C_{20}H_{27}N_3O_{15}$ ³⁾ näher beschrieben ist.

Agriculturchemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

584. **Ossian Aschan:** Zur Darstellung des α -Dibromhydrins.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Mit der Oxydation des aus Glycerin entstehenden Dibromhydrins (α -Dibromhydrins) zur endgültigen Feststellung seiner Verschiedenheit von dem aus Allylalkohol erhaltenen Isomeren beschäftigt, habe ich mir jenen Körper mehrmals nach dem von Berthelot und Luca⁴⁾ angegebenen Verfahren dargestellt. Nach ihnen behandelt man syrupdickes Glycerin (500 Theile) mit Phosphortribromid (500—600 Theile), destillirt und fraktionirt das Destillat nach dem Behandeln mit Kali und Trocknen desselben. Während der ersten Destillation tritt bekanntlich Zersetzung des überschüssigen Glycerins ein, und es entweichen Ströme von Acrolein, weshalb man im Freien arbeiten muss; trotzdem gehört diese Arbeit zu den unliebsamsten. Andererseits ist das rohe Dibromhydrin durch mehrere andere Substanzen verunreinigt, die erst nach anhaltendem Fractioniren entfernt werden können.

Ich habe gefunden, dass man das lästige Destilliren gänzlich umgehen kann und zu gleicher Zeit ein viel reineres Rohproduct erhält, wenn man die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt und dann mit Aether ausschüttelt. Das α -Dibromhydrin wird am besten nach folgendem Verfahren dargestellt. Zu 500 g reinem, anfangs erwärmtem Glycerin lässt man 650 g Phosphortribromid in Portionen von 10—20 g zutropfen und sorgt durch kräftiges Umschütteln dafür, dass die Reaction jedesmal vor sich geht. Die Masse erwärmt sich beträchtlich nach jedem Zusatze, weshalb man sie etwas erkalten lässt resp. abkühlt,

¹⁾ Borodin, diese Berichte VIII, 934.

²⁾ Schiff, diese Berichte XI, 1250.

³⁾ Schiff, diese Berichte X, 1189.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 101, 69; s. a. Henry: Ann. Chem. Pharm. 154, 369.

wenn nöthig, bevor eine neue Portion des Bromides hinzugefügt wird. Nach 3—4 Stunden ist die Reaction beendigt. Die Masse bleibt 24 Std. stehen und wird dann während einer Zeit von 3—4 Std. in das kochende Wasserbad eingestellt. Nach dem Erkalten setzt man zu der sehr dickflüssigen Reactionsmasse, die jetzt nur noch wenig nach Bromwasserstoff riecht, 3—4 Vol. Wasser hinzu, die Lösung wird mit 2 Vol. Aether gut durchgeschüttelt, die ätherische Schicht abgehoben, mit wenig Soda gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der gelblich gefärbte Rückstand im Fractionirkolben bis auf 200° erhitzt, wobei er sich etwas bräunlich färbt¹⁾. Das rückständige Oel wird destillirt und das bei 208—218° kochende, $\frac{2}{3}$ der gesammten Menge, getrennt aufgefangen. Obwohl etwas bräunlich gefärbt, besteht diese Fraction aus fast reinem α -Dibromhydrin, sie wird jetzt einmal im Vacuum destillirt und dadurch farblos und constant bei 124° unter einem Druck von 38 mm siedend erhalten. Ausbeute: aus 500 g Glycerin 135 g reines Hydrin.

Bei der Darstellung des Dibromhydrins braucht man nicht fertiges Phosphortribromid zu haben. Das Bromiren geht ebenso leicht bei Anwendung von Phosphor und Brom von Statten, sogar erhält man unter diesen Bedingungen ein reineres Product. 450 g syrupdickes Glycerin wird in einem Kolben mit 60 g zerschnittenen weissen Phosphors versetzt und sehr langsam 420 g Brom unter stetigem Umschwenken des Kolbens zugetropfelt. Jeder Tropfen des Broms sinkt auf den Boden des Gefäßes und vereinigt sich zischend mit dem Phosphor; das gebildete Bromid wirkt sogleich auf das Glycerin ein. Der Kolbeninhalt erwärmt sich bald und der Phosphor schmilzt, was übrigens nicht nachtheilig ist; nur muss man das Umschütteln anfangs vorsichtiger vornehmen, denn der Phosphor entzündet sich leicht an der Luft, wenn er an die Oberfläche gelangt. Gegen Ende der Operation kann das Brom schneller zutropfen, und das stetige Umschütteln kann vernachlässigt werden. Man lässt 24 Stunden stehen, erhitzt darauf 3 Stunden im Wasserbade, lässt völlig erkalten, verdünnt mit Wasser (3—4 Volume) und filtrirt schnell vom rückständigen Phosphor ab. Mit dem Filtrate verfährt man wie oben. Obwohl die Reactionsmasse dunkelroth gefärbt war, ist der Rückstand nach dem Abdestilliren des Aethers und nachherigem Erhitzen bis 200° ganz wasserhell und besteht aus so reinem Dibromhydrin, dass es zu mehreren Zwecken anwendbar ist. Bei der Rectification im Vacuum destillirt alles mit Ausnahme einiger Tropfen constant über. Aus 450 g Glycerin wurden 132 g reines Dibromhydrin erhalten.

¹⁾ Hierbei gehen unter 100° kleine Mengen eines schweren, stark lichtbrechenden Liquidums, wahrscheinlich Allylbromid, über; vergl. Henry, Ann. Chem. Pharm. 154, 369.

Rother Phosphor kann auch in der angegebenen Weise angewandt werden, doch ist die Ausbeute um ein Drittel kleiner und das erhaltene Product viel unreiner.

Gegen Chromsäure und Salpetersäure als Oxydationsmittel verhält sich das α -Dibromhydrin ganz verschieden. Während die Chromsäure Dibromaceton erzeugt¹⁾, erhält man mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.48) als Hauptproduct eine brom- und stickstoffhaltige flüssige Verbindung, die im Vacuum destillirbar ist und constant bei 78—79° unter einem Drucke von 18 mm siedet. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt einen scharfen Geruch und ist in Wasser unlöslich. Obwohl kaum eine Säure in eigentlichem Sinne, vermag sie sehr beständige intensiv gelbgefärbte Salze von grossem Krystallisationsvermögen zu erzeugen. Ueber die Oxydationsproducte des α -Dibromhydrins und über die Ergebnisse einer begonnenen Untersuchung seines Verhaltens zu metallischem Natrium, resp. Zinkstaub werde ich später berichten.

Helsingfors. Universitätslaboratorium, im August 1888.

585. Alex. Classen und R. Schelle: Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

[Achte Mittheilung.]

[Aus dem anorganischen Laboratorium der kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

I.

Ueber die Anwendbarkeit der Accumulatoren,
System Farbaky und Schenek.²⁾

Die Herren Professoren Farbaky und Schenek in Schemnitz hatten die Freundlichkeit, dem einen von uns zwei Accumulatoren, wie solche zur Beleuchtung der Schemnitzer kg. ungarischen Bergakademie seit beinahe zwei Jahren in Gebrauch sind, zur Verfügung

¹⁾ Vergl. auch Markownikoff: Ann. Chem. Pharm. 208, 363.

²⁾ Vergleiche auch: Ueber die electricen Accumulatoren von Farbaky und Schenek. Dingler's polyt. Journ. 257, 357; ferner Bericht über die Accumulatoren von Farbaky und Schenek von A. von Waltenhofen. Zeitschr. für Elektrotechnik 1886.

zu stellen, um deren Anwendbarkeit zu Zwecken der quantitativen Analyse zu untersuchen. Diese Accumulatoren enthalten 6 negative und 5 positive, 6 mm dicke Electroden-Bleiplatten. Das Gesamtgewicht der Electroden beträgt 15.5 kg, das Volumen der 33 procentigen Schwefelsäure 3.5 L und das Totalgewicht eines Accumulators 35 kg. Die wirksame Fläche der Electroden ist 3132 qcm, in Folge dessen ist der innere Widerstand sehr klein und schwankt zwischen 0.0166 bis 0.017 Ohm. Die Accumulatoren können mit 20 bis 25 Ampères geladen werden und geben beim Entladen mit 25, 30, 40 und 60 Ampères = 150, 148, 140 und 125 Stunden-Ampères, ohne dass die Polspannung um mehr als 10 pCt. abnimmt. Entladet man mit schwächeren Strömen, oder ist die geringe Abnahme der Spannung, wie beispielsweise bei electrolytischen Analysen, nicht so maassgebend wie bei der Beleuchtung, so kann ein Accumulator über 250 Stunden-Ampères abgeben.

Zwei solcher Accumulatoren wurden nun mit einem Strome von 20 bis 25 Ampères, welchen eine Dynamomaschine unter Einschaltung des früher von A. Classen beschriebenen Messingsiebwiderstandes¹⁾ lieferte, vollkommen geladen, bis deutliche Knallgasentwicklung eintrat. In diesem Zustande zeigte das Siemens'sche Torsionsgalvanometer für je einen Accumulator eine Spannung von 2.05 Volt.; wurden beide auf Spannung hintereinander geschaltet, so lieferten dieselben 40 bis 50 ccm Knallgas am Voltameter, in einer Minute.

Mit Hülfe dieser beiden geladenen Accumulatoren wurden nun je 4 bis 8 Analysen gleichzeitig ausgeführt, in der Art, dass die Accumulatoren Tag und Nacht unausgesetzt in Thätigkeit waren, abgesehen von der kurzen Unterbrechung, welche das Auswechseln der Platinschalen verlangte.

Nachfolgend geben wir die Resultate der Analysen, welche wir innerhalb 6 Tagen ausführten.

Erster Tag.

Spannung 2.05 Volt. (Voltameter = 48 ccm Knallgas.)

Bestimmung von Kupfer aus salpetersaurer Lösung.

Angewendet $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Gefunden Cu
4.0140 g	1.0170 g = 25.33 pCt.
4.1376 g	1.0480 g = 25.33 ,
2.2340 g	0.5661 g = 25.34 ,
2.3575 g	0.5978 g = 25.35 ,

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1787.

Zinn aus saurem oxalsaurem Ammoniumdoppelsalz.¹⁾

Angewendet $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$	Gefunden Sn
1.8450 g	0.5964 g = 32.33 pCt.
2.0210 g	0.6548 g = 32.39 »

Antimon aus der Lösung in Schwefelnatrium.

Angewendet Sb_2S_3	Gefunden Sb
0.2404 g	0.1720 g = 71.50 pCt.
0.2551 g	0.1827 g = 71.61 »

Zweiter Tag.

Spannung 1.95 Volt. (Voltmeter = 42 ccm Knallgas.)

2.0490 g $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ²⁾	gaben 0.3053 g Ni = 14.90 pCt.
2.0180 g » » » »	0.300 g » = 14.91 »
2.3400 g $\text{CoSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ³⁾	» 0.3440 g Co = 14.70 »
2.1200 g » » » »	» 0.3120 g » = 14.71 »
1.8920 g $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾	» 0.2697 g Fe = 14.25 »
2.1240 g » » » »	» 0.3027 g » = 14.25 »
1.0 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾	» 0.2533 g Cu = 25.33 »
1.0 g » » » »	» 0.2533 g » = 25.33 »
1.0 g » » » »	» 0.2534 g » = 25.34 »
1.0 g » » » »	» 0.2537 g » = 25.37 »
1.9210 g $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ ⁵⁾	» 0.6219 g Sn = 32.37 »
2.1320 g » » » »	» 0.6900 g » = 32.36 »

Dritter Tag.

Spannung 1.95 Volt. (Voltmeter = 40 ccm Knallgas.)

6 Analysen zu gleicher Zeit.

1.005 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	gaben 0.2550 g Cu = 25.37 pCt.
1.0170 g » » » »	0.2580 g » = 25.36 »
1.0006 g » » » »	0.2539 g » = 25.37 »
1.0013 g » » » »	0.2540 g » = 25.37 »
1.5680 g $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	» 0.5070 g » = 32.34 »
2.4520 g » » » »	0.7946 g » = 32.40 »

¹⁾ Siehe dieses Heft: Atomgewichtsbestimmung des Zinns von J. Bongartz und A. Classen.²⁾ Aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze nach der Methode von A. Classen.³⁾ Wie Note 2.⁴⁾ Aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung.⁵⁾ Wie oben.

Vierter Tag.

Spannung 1.95 Volt. (Voltmeter = 40 ccm Knallgas.)

1.0g	$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾	gaben	0.2532g	Cu = 25.32 pCt.
1.0g	»	»	0.2535g	» = 25.35 »
1.0g	»	»	0.2532g	» = 25.32 »
1.0g	»	»	0.2536g	» = 25.36 »
1.0g	»	»	0.2535g	» = 25.35 »
1.0g	»	»	0.2538g	» = 25.38 »
1.0g	»	»	0.2539g	» = 25.39 »
1.0g	»	»	0.2537g	» = 25.37 »
2.20g	$\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ²⁾	»	0.3277g	Ni = 14.89 »
2.45g	»	»	0.3650g	» = 14.89 »
2.1340g	$\text{CoSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ²⁾	»	0.3148g	Co = 14.75 »
2.4850g	»	»	0.3587g	» = 15.73 »

Fünfter Tag.

Spannung 1.95 Volt. (Voltmeter = 40 ccm Knallgas.)

1.0g	$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ³⁾	gaben	0.2537g	Cu = 25.37 pCt.
1.0g	»	»	0.2537g	» = 25.37 »
2.4120g	$\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾	»	0.3438g	Fe = 14.25 »
2.2130g	»	»	0.3156g	» = 14.26 »

Sechster Tag.

Spannung 1.92 Volt. (Voltmeter = 39 ccm Knallgas.)

8 Kupferbestimmungen zu gleicher Zeit.

1.0g	$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	gaben	0.2533g	Cu = 25.33 pCt.
1.0g	»	»	0.2534g	» = 25.34 »
1.0g	»	»	0.2536g	» = 25.36 »
1.0g	»	»	0.2533g	» = 25.33 »
1.0g	»	»	0.2537g	» = 25.37 »
1.0g	»	»	0.2534g	» = 25.34 »
1.0g	»	»	0.2536g	» = 25.36 »
1.0g	»	»	0.2535g	» = 25.35 »

In sechs Tagen demnach 50 Analysen. Da am sechsten Tage die Spannung auf 1.85 Volt. und die Knallgasmenge am Voltmeter auf 37 ccm sank, wurden nun die Accumulatoren mit einem Strom

¹⁾ Aus der Lösung von saurem oxalsaurem Ammoniumdoppelsalz. (Siehe weiter unten.)

²⁾ Aus der Lösung der oxalsauren Doppelsalze nach A. Classen.

³⁾ Wie Note 1.

⁴⁾ Wie Note 2.

von 10 Ampères vollkommen entladen, wobei noch 54 Stunden-Ampères erhalten wurden. Da die ganze Ladung eines solchen Accumulators über 250 Ampères beträgt, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass mit einer Ladung 60 bis 70 Analysen ausgeführt werden können.

Zur Prüfung, ob die im Gebrauche befindlichen Accumulatoren noch electriche Energie aufgespeichert enthalten, dient das specifische Gewicht der Schwefelsäure, welches im geladenen Zustande 1.240 und im ungeladenen 1.118 beträgt.

Hervorheben müssen wir noch, dass die Schönheit der Metallniederschläge, in Folge des sehr constanten Stromes bei weitem diejenige übertrifft, welche mit galvanischen Elementen oder directem Maschinenstrom erzielt werden. Im hiesigen Laboratorium wird daher der Maschinenstrom nur noch zum Laden der Accumulatoren benutzt, besonders da letztere den grossen Vorzug bieten, eine beliebige Anzahl von Analysen zur Nachtzeit ausführen zu können.

II.

Ueber Voltameter.

So lange man zu elektrolytischen Analysen die Stromstärke in chemischem Maasse, d. h. in cem Knallgas ausdrücken will, ein Verfahren, welches der Einfachheit der Stromstärkemessung wegen allgemein angenommen wurde, ist man auch an Einhaltung bestimmter Verhältnisse gebunden. So sind, wie der eine von uns bereits an anderer Stelle¹⁾ ausführte, vergleichende Angaben mit dem Knallgasvoltameter nur dann möglich, wenn die Platinplatten sowohl gleiche Grösse als gleichen Abstand von einander haben und die Concentration der Schwefelsäure stets die nämliche ist. Die Ausführung bzw. das Gelingen einer quantitativen Analyse durch Elektrolyse steht bekanntlich auch in einigem Zusammenhang mit der Einhaltung möglichst gleicher Versuchsverhältnisse.

Gelegentlich der Beschreibung des Neumann'schen Voltameters²⁾ hat der eine von uns darauf hingewiesen, dass aus gedachten Gründen der für elektrolytische Analyse construirte Walter'sche Apparat nicht anwendbar sei. R. Muenke³⁾ und C. H. Wolff⁴⁾ haben nun anlässlich der Mittheilung über den Neumann'schen Apparat Knallgasvoltameter empfohlen, welche den erwähnten Bedingungen ebensowenig entsprechen, wie der Walter'sche Apparat. Das Muenke'sche Voltameter ist dem von Neumann construirten getreu nachgebildet, nur

¹⁾ Classen: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. 2. Aufl., 43.

²⁾ Diese Berichte XXI, 363.

³⁾ Chemiker-Zeitung XII, 458.

⁴⁾ Zeitschr. für angewandte Chemie 1888, 296.

fehlt demselben die Hauptsache: das cylindrische Gefäss, welches zur Aufnahme der Platinplatten, in dem erforderlichen Abstand von einander, dienen soll. Wir haben nun einige vergleichende Messungen mit den Apparaten von Wolff¹⁾ und Neumann angestellt, welche beweisen, wie Noth es thut, gleiche Versuchsverhältnisse bei Wiederholung elektrolytischer Methoden einzuhalten.

Strom von zwei Accumulatoren.

Voltmeter Neumann	Voltmeter Wolff
45.2 ccm	54 ccm Knallgas in der Minute.
45.4 ccm	52 ccm » » » »
Derselbe Strom mit 1 Ohm Widerstand.	
6 ccm	9.6 ccm Knallgas in der Minute.
Desgleichen mit 5 Ohm Widerstand.	
2.3 ccm	3.2 ccm Knallgas in der Minute.
Strom von 2 Bunsen'schen Elementen.	
21 ccm	25 ccm Knallgas in der Minute.
Desgleichen mit 0.5 Ohm Widerstand.	
11.8 ccm	13.5 ccm Knallgas in der Minute.
Desgleichen mit 1 Ohm Widerstand.	
6.8 ccm	10 ccm Knallgas in der Minute.
Desgleichen mit 2 Ohm Widerstand.	
5.2 ccm	6.2 ccm Knallgas in der Minute.

III.

Zur Trennung des Zinns vom Antimon.

Unter welchen Verhältnissen die Trennung des Antimons von Zinn aus der Lösung in Schwefelnatrium gelingt, hat der eine von uns bereits mitgetheilt²⁾. Um in der von Antimon befreiten Flüssigkeit das Zinn zu bestimmen, wird, wie früher ausgeführt wurde³⁾, die das Zinn enthaltende Lösung mit Ammoniumsulfat gekocht, zur Ueberführung des Schwefelnatriums in Schwefelammonium, und das Zinn elektrolytisch gefällt.

Viel einfacher und leichter ist die Ausführung, wenn man das in Schwefelnatrium gelöste Zinnsulfid in saures oxalsaures Zinn überführt und letztere Lösung elektrolysiert. Diese Methode bietet noch den besonderen Vortheil, dass man das Zinn in schöner Form, sehr fest anhaftend an der Platinschale, erhält³⁾. Zur Ueberführung in die oxalsaure Doppelverbindung kann man zweierlei Wege einschlagen.

¹⁾ Bezogen durch Mechaniker A. Krüss in Hamburg.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1110.

³⁾ Siehe auch dieses Heft. J. Bongartz und A. Classen: Atomgewichtsbestimmung des Zinns.

Man zersetzt entweder die Sulfosalze mit verdünnter Schwefelsäure, um einen grossen Theil des Schwefels als Schwefelwasserstoff zu entfernen, und oxydirt das ausgeschiedene Zinnsulfid mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd¹⁾, bis die gebildete Zinnsäure rein weiss erscheint, oder man fügt zu der erhitzten alkalischen Lösung der Sulfosalze sofort Wasserstoffsperoxyd, bis dieselbe farblos ist. Man säuert alsdann, zur Ausscheidung der Zinnsäure, mit Schwefelsäure an, neutralisirt mit Ammoniak und giebt noch etwas Wasserstoffsperoxyd hinzu²⁾. In beiden Fällen erhitzt man zur Zersetzung des Ueberschusses des letzteren, lässt die Zinnsäure absitzen und filtrirt. Der Niederschlag wird vom Filter, mit Hülfe von Oxalsäurelösung, in ein Becherglas gespritzt, das Filter mit heisser Lösung derselben Säure ausgewaschen und die Zinnsäure unter Erwärmen gelöst. Bisweilen resultirt ein Rückstand von Schwefel, welcher durch Filtration zu trennen ist. Man sammelt die Flüssigkeit gleich in die gewogene, zur Ausführung der Elektrolyse bestimmte Platinschale, wäscht den Schwefel mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von saurem Ammoniumoxalat aus und trägt Sorge, dass die zu elektrolysirende Flüssigkeit mindestens 50 cem dieser Salzlösung enthält.

Wir elektrolysirten dieselbe mit einem Strome von 8—10 cem Knallgas in der Minute und erhielten folgende Resultate:

Angewendet wurden:

Sb_2S_3 mit einem Gehalt von 71.49 pCt. Antimon und $SnCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ mit einem solchen von 32.38 pCt. Zinn.

		Gefunden	
Sb_2S_3	$SnCl_4 \cdot 2NH_4Cl$	Sb	Sn
0.3067 g	1.1580 g	0.2195 g = 71.57 pCt.	0.3746 g = 32.29 pCt.
0.3026 g	1.0043 g	0.2165 g = 71.55 »	0.3240 g = 32.26 »
0.3465 g	1.1495 g	0.2477 g = 71.48 »	0.3701 g = 32.21 »
0.3110 g	1.0255 g	0.2225 g = 71.55 »	0.3311 g = 32.28 »
0.3250 g	1.7920 g	0.2323 g = 71.50 »	0.5786 g = 32.28 »

IV.

Elektrolyse des Kupfers aus einer Lösung von saurem oxalsaurem Doppelsalz.

Kupfer lässt sich bekanntlich aus einer mit Ammoniumoxalat versetzten Lösung quantitativ abscheiden und bestimmen³⁾. Bewirkt man die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, so nimmt dieselbe 10—14 Stunden, bei höherer Temperatur etwa die Hälfte in Anspruch.

¹⁾ Siehe diese Berichte XVI, 1062. A. Classen und O. Bauer: Ueber die Anwendbarkeit des Wasserstoffsperoxyds in der analytischen Chemie.

²⁾ Der zweite Weg erfordert grossen Aufwand an Wasserstoffsperoxyd.

³⁾ Classen, diese Berichte XIV, 1427 und XVIII, 1796.

Die elektrolytische Bestimmung des Kupfers gelingt nun in kurzer Zeit, wenn man Sorge trägt, dass die Flüssigkeit während der Zersetzung nicht alkalisch wird, sondern stets, und besonders gegen Ende, einen Ueberschuss von Oxalsäure enthält. Das Kupfersalz wird in einer, in der Kälte gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammonium in einer Platinschale gelöst und die Elektrolyse mit einem, 3—4 ccm Knallgas in der Minute entsprechenden Strom, eingeleitet. Ist die Ausscheidung des Kupfers im Gange und nimmt die ursprünglich tief blaue Färbung der Flüssigkeit ab, so fügt man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Oxalsäure hinzu. Je kupferärmer die Lösung erscheint, um so reichlicher kann Oxalsäure, im ganzen etwa 25 bis 30 ccm, hinzugefügt werden. Bei der Analyse kupferarmer Substanzen kann man gleich bei Beginn der Elektrolyse die Flüssigkeit mit Oxalsäure versetzen; in concentrirteren Kupferlösungen dagegen muss die Elektrolyse in möglichst neutraler Flüssigkeit eingeleitet werden, weil sonst durch die freie Oxalsäure, schwer lösliches Kupferoxalat ausgeschieden wird.

Nach beendeter Zersetzung giesst man die Flüssigkeit ab, wäscht zuerst wiederholt mit Wasser, dann mit reinem Alkohol aus, trocknet im Luftbade und bestimmt die Gewichtszunahme der Schale.

Der Kupferniederschlag besitzt eine lebhaft rothe Farbe, haftet äusserst fest und ist in keiner Weise dem aus salpetersaurer Lösung gebildeten nachstehend. Der Hauptvorteil des Verfahrens besteht in der raschen Ausführbarkeit, welche von keinem bisherigen erreicht wird. Erwärmt man die Flüssigkeit auf 40—50° C. und unterhält diese Temperatur während der Zersetzung, so gelingt es leicht, in 3—4 Stunden circa 2 g Kupfer, als schöner festhaftender Niederschlag abzuscheiden. Die Fällung ist quantitativ, in der überstehenden Flüssigkeit lässt sich keine Spur von Kupfer mehr nachweisen. Die ausgeführten Analysen zeigten gute Uebereinstimmung.

Angewendet Cu S O ₄ 5H ₂ O	Gefunden
1.005 g	0.2550 g = 25.37 pCt. Cu.
1.017 g	0.2580 g = 25.36 „ „
1.0006 g	0.2539 g = 25.37 „ „
1.0013 g	0.2540 g = 25.37 „ „
1.0 g	0.2535 g = 25.35 „ „
1.0 g	0.2538 g = 25.38 „ „
1.0 g	0.2537 g = 25.37 „ „
4.1013 g	1.0409 g = 25.38 „ „
4.1567 g	1.0545 g = 25.37 „ „

Aachen, im September 1888.

586. J. Bongartz und Alex. Classen: Atomgewichtsbestimmung des Zinns.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Zu denjenigen Elementen, deren Atomzahl nach der Zusammenstellung von Loth. Meyer und Carl Seubert¹⁾ noch um mehrere Einheiten fehlerhaft sein kann, gehört wohl in erster Linie das Zinn.

Versuche, welche zum Zwecke der Atomgewichtsbestimmung angestellt wurden, beschränken sich zumeist auf Ueberführung von mehr oder weniger reinem Zinn in die einzig feuerbeständige Verbindung desselben, das Zinnoxid.

Schon im Jahre 1811 beschreibt Gay-Lussac eine Atomgewichtsbestimmung des Zinns, jedoch ohne nähere Angabe über die Reinheit des Ausgangsmaterials, sowie über die Art der Ausführung; er begnügt sich mit der einfachen Bemerkung, dass dem Zinnoxid, welches er durch Oxydation von Zinn mittelst Salpetersäure erhalten hat, die Zusammensetzung: 100 Theile Zinn und 27,2 Theile Sauerstoff zukomme, woraus sich das Atomgewicht zu 117.35 ($O = 15.96$), berechnet.

In dem darauffolgenden Jahre, 1812, erwähnt Berzelius²⁾ in einer Arbeit über die Verbindungen des Wassers mit den Basen, einiger Oxydationsversuche des Zinns. 10 g, seiner Ansicht nach, reiner Zinnfolie, wurden in einem gewogenen Kolben durch reine Salpetersäure oxydirt, die Flüssigkeit verdunstet und das Oxyd im Kolben geglüht. Das Resultat ergab ebenfalls auf 100 Theile Zinn 27.2 Theile Sauerstoff.

Lange Zeit hindurch nahm man diese von beiden genannten Forschern fast völlig übereinstimmend gefundene Zahl 117.35 ($O = 15.96$), als die richtige an und auch heute noch finden wir dieselbe in manchen neueren Lehrbüchern angegeben.³⁾

G. J. Mulder⁴⁾, veranlasst durch sein Anerbieten an die niederländische Regierung, das Bancazinn chemisch rein darzustellen, beschäftigte sich im Jahre 1849 vielfach mit der Untersuchung von Zinnsorten. Er bestimmte hierbei die Verunreinigungen des Banca-

¹⁾ Atomgewichte der Elemente von L. Meyer u. C. Seubert. *Annal. chim.* 80, 163.

²⁾ *Gilb. Ann.* 40, 235.

³⁾ L. Meyer und C. Seubert, *Atomgewichte der Elemente* 245. Richter's Lehrbuch der Chemie 1884. A. Classen, *Quantitative Analyse*, 3. Aufl.

⁴⁾ Scheik und Onderzoek, 5, 253. *Ann. Chem. Pharm.* 72, 212. *Journ. für prakt. Chemie* 48, 31.

zinn, welche er zu 0,04 pCt. fand. Mulder unterwarf in zwanzig Versuchen zusammen 201.877 g Zinn der Oxydation mit Salpetersäure, filtrirte das Zinnoxid ab und brachte dasselbe nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen zur Wägung. Das in Lösung gebliebene Zinnoxid bestimmte er in den gesammelten Filtraten dieser zwanzig Bestimmungen, nach dem Eindampfen, und addirte es zur Gesamtmenge des gewogenen Zinnoxids. Das gefundene Eisen, Blei und Kupfer wurden in Abzug gebracht. Wie Mulder selbst zugiebt, sind seine Versuche nicht geeignet, das Atomgewicht des Zinns, welches sich zu 116,72 berechnet, aus denselben abzuleiten. Bringt man bei seinen Zahlen das in Lösung gegangene Zinn, sowie die sonstigen Verunreinigungen in Abzug, so weisen dieselben, auf das Atomgewicht berechnet, erhebliche Schwankungen untereinander auf, z. B.:

Angewandtes Zinn	abzüglich Verunreinigungen	SnO_2	Atomgewicht
8.597	8.5866	10.9335	116.678
8.841	8.8303	11.263	115.864
9.975	9.9629	12.713	116.0
11.181	11.1674	14.272	114.81
10.08	10.0678	12.816	116.93
	Maximum		116.93
	Minimum		114.81
	Differenz		2.12.

Mulder stellte gleichzeitig durch Reduction von Zinnoxid mittelst Russ und Flussmittel metallisches Zinn dar, oxydirte dasselbe mit Salpetersäure und erhielt hierbei den Werth 115,83. Er veranlasste im Jahre 1858 Vlanderen¹⁾ mit gleichem Material Versuche anzustellen. Dieselben erstreckten sich auf Oxydation des Zinns und Reduction des Zinnoxid, sowohl in Glas als auch in Platingefässen. Die von Vlanderen als die am fehlerfreisten betrachteten Versuche wurden in der Weise angestellt, dass reines, im Platintiegel geglühtes Zinnoxid, in Porzellanschiffchen durch Wasserstoffgas reducirt wurde. Als Resultat ergab sich die Zahl 118,16 ($\text{O} = 15,96$).

Versuche, Zinn in Glas- oder Porzellangefässen zu oxydiren und zu glühen, ergaben wieder zu niedrige Resultate, indem das Zinnoxid noch Salpetersäure zurückbehielt. Bei Anwendung von Platingefässen werden letztere stark angegriffen.

Im gleichen Jahre unterwarf Dumas²⁾ das Atomgewicht des Zinns einer Revision. Er wiederholte die Versuche von Berzelius und gelangte zu derselben Zahl, welche dieser Forscher und sein

¹⁾ Jahresberichte 1858, S. 183, aus Scheik und Onderzoek's Verhandlungen.

²⁾ Ann. chim. phys. 55, 154.

Vorgänger Gay-Lussac gefunden, nämlich 117.29. Er bediente sich als Gefäss starker, äusserst feuerbeständiger Kolben. Wurden die Versuche im Platintiegel ausgeführt, so stieg das Atomgewicht im Mittel bis zu 117.78 ($O = 15.96$), indem das Zinnoxid noch Wasser abgab, welches er bei Anwendung eines Glaskolbens auch bei längerem Glühen nicht auszutreiben vermochte. Dumas sagt in seiner Abhandlung:¹⁾ *j'ai toujours trouvé l'équivalent de l'étain plutôt au dessus qu'au-dessous de 59. (117.78, $O = 15.96$.)*

Zwei Controllversuche, basirend auf Umsetzung zwischen Zinntetrachlorid und Silbernitrat, ergaben als Mittelwerthe 117.81. Dieselben wurden in der Weise ausgeführt, dass zu einer Lösung einer gewogenen Menge Zinntetrachlorid, die nach dem Berzelius'schen Atomgewicht berechnete Menge Silbernitrat in verdünnter Salpetersäure gelöst, zugefügt werde. Eine nach dem Aufkochen abfiltrirte Probe gab nach Zusatz einer gewogenen Menge Silbernitrat eine schwache Trübung, ein Beweis, dass noch nicht alles Chlor gefällt war. Der Ueberschuss an Silbernitrat wurde mit titrirter Kochsalzlösung bestimmt. Dieser Methode ist keine grosse Genauigkeit beizumessen, indem einerseits bei ungenügendem Zusatz von Silbernitrat sich beim Kochen freie Salzsäure verflüchtigen wird, andererseits die sich ausscheidende Zinnsäure Silbernitrat mitreisst.

Fehlerquellen, welche der am meisten benutzten Methode, der Oxydation des Zinns zu Zinnoxid, mit Salpetersäure anhaften, sind folgende:

Es ist eine dem Analytiker wohlbekanntes Thatsache, dass die Verunreinigungen, welche das metallische Zinn in sich schliesst, bei Anwendung einer Salpetersäure von geringerem specifischen Gewicht wie 1.5, zum Theil in dem Niederschlag verbleiben und selbst bei längerem Anwaschen nicht zu entfernen sind. Ausser Kupfer und Blei, bildet besonders das Eisen, die Hauptverunreinigung des Zinns. Das Oxyd des letzteren besitzt jedoch einen höheren Sauerstoffgehalt als das Zinnoxid. Es muss demnach das Atomgewicht des Zinns, mit steigendem Eisengehalt fallen. Das Gleiche ist der Fall, wenn Zinnoxid nicht genügend lange in einem kräftigen Gasgebläse oder in einer Muffel geglüht wird. Dumas²⁾ macht in seiner Arbeit schon hierauf aufmerksam, indem er sagt: *Vers la fin de la calcination, on a donc surtout à détruire un hydrate assez stable.* Wir selbst haben uns von dieser Thatsache des öfteren überzeugen können, indem Zinnoxid, auf dem Iserlohner Brenner stundenlang geglüht, nachher im Gebläse oder in der Gasmuffel noch erhebliche Mengen Wasser ab-

¹⁾ Ann. chim. phys. 55, 155.

²⁾ loc. cit.

gab; selbst das Glühen im Gebläse muss zur Erlangung von Gewichtskonstanz, längere Zeit fortgesetzt werden.

Was die Reduction des Zinnoxys im Wasserstoffstrome betrifft, so zeigten auch hier eigene Versuche, welche im Verlaufe dieser Abhandlung näher erläutert werden, dass auch diese Methode eine Fehlerquelle in sich schliesst, durch welche der Werth für Zinn heruntergedrückt wird.

I.

Oxydation von Zinn zu Oxyd.

Verhältniss von Sn : O₂.

Da das reinste Bancazinn des Handels immer noch bis 0.5 pCt. Verunreinigungen enthält, so wurde zuerst versucht, dieses Ausgangsmaterial in absoluter Reinheit darzustellen. Zu dem Zwecke wurde Bancazinn durch trockenes Chlorgas in das Tetrachlorid übergeführt. Letzteres wurde zur Reinigung einer mehrmaligen Fractionirung unterworfen und schliesslich die bei 120° C. constant übergehende Fraction besonders gesammelt. Um das erhaltene Tetrachlorid wieder in Metall zu verwandeln, wurde dasselbe mit der vierfachen Menge destillirten Wassers verdünnt und unter Umrühren so lange mit einer concentrirten Lösung von krystallisirtem Natriummonosulfid versetzt, bis der entstandene Niederschlag von Schwefelzinn sich wieder löste, sodann wurde noch etwa die Hälfte des angewandten Schwefelnatriums an reiner Natronlauge hinzugefügt. Nach mehrtägigem Absitzen, in welcher Zeit die Flüssigkeit fast wasserhell geworden, wurde dieselbe in gewogenen Platinschalen und Platintiegeln der Elektrolyse unterworfen und zwar mit einem Strome von 2 bis 3 ccm Knallgas pro Minute, welchen eine Batterie von Meidinger'schen Elementen lieferte. Das Zinn scheidet sich hierbei als silberweisser, festhaftender Ueberzug aus und zwar aus 100 ccm Lösung 2 bis 3 g in 24 Stunden; jedoch bleiben auch bei fortgesetztem Elektrolysiren immer noch erhebliche Mengen von Zinn in Lösung. Durch dieses eigenthümliche Verhalten des Zinns in alkalischer Lösung von Schwefelnatrium gelingt es bekanntlich, unter Einhaltung gewisser Verhältnisse, das Zinn von Antimon zu trennen, indem letzteres, bestimmte Concentration der Lösung vorausgesetzt, ohne die geringste Spur Zinn quantitativ niedergeschlagen wird¹⁾.

Dieser Weg der Darstellung von metallischem Zinn hat allen bisherigen Methoden gegenüber den Vorzug, dass ausser Antimon, kein Metall niedergeschlagen werden kann. Die Prüfung auf Antimon, welche zu wiederholten Malen mit ausgeschiedenem Metall vorge-

¹⁾ Siehe A. Classen: Handbuch der quantit. Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl., S. 96.

nommen wurde, war stets von negativem Erfolg begleitet. Die Platingefässe mit ausgedehntem Zinn wurden mit destillirtem Wasser und nachher mit absolutem Alkohol ausgespült, bei 100° C. getrocknet, über Phosphorsäureanhydrid erkalten gelassen und sodann zurückgewogen. Das Zinn wurde nunmehr bei bedecktem Gefässe mit reiner Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3, welche zuvor aus einer Platinretorte destillirt worden, oxydirt, der Ueberschuss an Salpetersäure bei bedecktem Gefässe im Wasserbade entfernt und der trockene Rückstand zuerst über einer ganz schwachen Flamme 1 bis 2 Stunden, nachher über einer stärkeren Bunsen'schen Flamme und schliesslich in einer Gasmuffel mehrere Stunden geglüht¹⁾.

Resultate.

Angewandte Menge Sn	Gefundene Menge SnO ₂	Gefundene Menge O	Atomgewicht
2.5673 g	3.2570 g	0.6897 g	118.817
3.8414 g	4.8729 g	1.0315 g	118.872
7.3321 g	9.2994 g	1.9673 g	118.965
5.4367 g	6.8962 g	1.4595 g	118.90
7.3321 g	9.2994 g	1.9673 g	118.965
9.8306 g	12.4785 g	2.6479 g	118.506
11.2424 g	14.2665 g	3.0241 g	118.665
5.5719 g	7.0685 g	1.4966 g	118.839
9.8252 g	12.4713 g	2.6461 g	118.525
4.3959 g	5.5795 g	1.1836 g	118.551
6.340 g	8.0440 g	1.7040 g	118.762
<u>73.7156 g</u>	<u>93.5332 g</u>	<u>19.8176 g</u>	<u>1306.367</u>

Maximum 118.965

Minimum 118.506

Differenz 0.459

Mittel aus 11 Bestimmungen: 118.7606 (O = 15.96).

II.

Elektrolyse von Zinntetrachlorid-Chlorammonium,
 $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Verhältniss: $\text{Sn} : \text{Cl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

Reines, auf die vorhin beschriebene Weise dargestelltes Zinntetrachlorid, wurde mit der zweifachen Menge Wasser versetzt, sodann unter Umrühren eine heisse Lösung der berechneten Menge Chlorammonium hinzugefügt. Letzteres wurde, aus sehr reiner Handelswaare, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

¹⁾ Zur vollständigen Entfernung des Wassers genügt bei Anwendung von grösseren Mengen Zinn das Gasgebläse nicht.

Zur Elektrolyse wurde sowohl das, durch gestörte Krystallisation gewonnene Krystallmehl, wie auch die, durch langsames Verdunsten der heiss gesättigten Lösung entstandenen wohl ausgebildeten, wasserhellen Krystalle, verschiedener Darstellung verwendet, welche nach dem Absaugen, durch längeres Liegen über Phosphorsäureanhydrid vollkommen von Feuchtigkeit befreit waren.

Die abgewogene Substanz wurde in einer, in der Kälte gesättigten Lösung von saurem Ammoniumoxalat¹⁾, ohne Erwärmen gelöst und die Lösung, je nach der angewandten Menge Salz, einem Strome von 2.5 bis 3 oder 6 ccm Knallgas in der Minute unterworfen. Das Zinn schlägt sich als silberglänzendes, sehr festhaftendes Metall, vollkommen quantitativ, innerhalb 15–20 Stunden nieder.

Bei kleineren Mengen von Substanz wurden Platinschalen von etwa 200 ccm Inhalt (Gewicht ca. 37 g), bei grösseren Mengen solche von 400 ccm Inhalt (Gewicht ca. 80 g), angewendet.

Um die letzten Spuren Zinn sicher niederzuschlagen, wurde der Strom gegen Ende der Elektrolyse, der Anfangsstärke entsprechend, von 2.5 bis 3 ccm, auf 6 ccm, sowie von 6 auf 10 ccm Knallgas pro Minute verstärkt.

Angewandte Menge $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$	Gefundene Menge Zinn	Atomgewicht
1.6448 g	0.5328 g	118.875
1.8984 g	0.6141 g	118.696
2.0445 g	0.6620 g	118.865
2.0654 g	0.6690 g	118.924
2.0058 g	0.6496 g	118.908
2.4389 g	0.7895 g	118.812
4.0970 g	1.3254 g	118.70
3.4202 g	1.1078 g	118.924
3.6588 g	1.1836 g	118.704
1.5784 g	0.5108 g	118.772
7.3248 g	2.3710 g	118.813
13.1460 g	4.2528 g	118.7104
11.9483 g	3.8650 g	118.795
18.4747 g	5.9788 g	118.772
18.6635 g	6.0415 g	118.819
17.8594 g	5.7923 g	118.861
112.2789 g	36.3515 g	1900.9514

¹⁾ Zur quantitativen Bestimmung des Zinns hat der eine von uns (Classen, siehe dessen Handbuch der quantitativen Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl., S. 74) unter Anderem die Abscheidung aus dem oxalsauren Ammoniumdoppelsalz empfohlen. Bei grösseren Zinnmengen, wie im vorliegenden Falle, tritt neben Zinn leicht Zinnsäure auf, so dass letztere während der Elektrolyse wiederholt gelöst werden muss. Die Reduction des Zinns geht nun ohne jede Störung von Statten, wenn man statt des oxalsauren Ammoniums das saure oxalsaure Ammonium anwendet.

Maximum	118.924
Minimum	118.696
Differenz	0.228

Da die Correction auf den luftleeren Raum geringer ist, als das Mittel aus der Differenz von Maximum und Minimum = 0.114, so konnte dieselbe hier, sowie bei den übrigen Bestimmungen vernachlässigt werden.

Das Mittel aus sechzehn Bestimmungen ist demnach 118.8098¹⁾.

III.

Elektrolyse von Zinntetrachlorid-Chlorkalium, $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl}$.

Verhältniss: $\text{Sn} : \text{Cl}_4 + 2\text{KCl}$.

Für die Atomgewichtsbestimmung sehr gut geeignet, ist ebenfalls das Chlorkaliumdoppelsalz des Zinnchlorids. Dasselbe wurde gleich dem Chlorammoniumdoppelsalz aus reinem Zinntetrachlorid und durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigtes Chlorkalium dargestellt. Es kamen jedesmal Krystalle der ersten, zweiten und dritten Krystallisation, sowie Krystallmehl zur Anwendung. Die Elektrolyse wurde in gleicher Weise wie vorhin ausgeführt. Um das Auskrystallisiren des sich durch Umsetzung von Ammoniumhydrooxalat mit Chlorkalium bildenden Kaliumhydrooxalat zu vermeiden, wurde die Elektrolyse in einem 30—40° warmen Raume vorgenommen. Die Stromstärke blieb dieselbe wie vorhin.

Angewandte Menge $\text{SnCl}_4 + 2\text{KCl}$	Gefundene Menge Zinn	Atomgewicht
2.5718 g	0.7472 g	118.873
2.2464 g	0.6524 g	118.806
9.3353 g	2.710 g	118.735
12.1525 g	3.5285 g	118.767
12.4223 g	3.607 g	118.775
15.0870 g	4.3812 g	118.806
10.4465 g	3.033 g	118.758
18.9377 g	5.5029 g	118.898
18.4743 g	5.363 g	118.735
17.6432 g	5.1244 g	118.822
<u>119.317 g</u>	<u>34.6426 g</u>	<u>1187.975</u>
Maximum		118.898
Minimum		118.735
Differenz		0.163

Das Mittel aus zehn Bestimmungen ergibt demnach das Atomgewicht 118.7975²⁾.

¹⁾ Cl = 35.37, N = 14.01.

²⁾ Cl = 35.37, K = 39.03.

IV.

Elektrolyse von Zinntetrabromid, SnBr_4 .Verhältniss: $\text{Sn} : \text{Br}_4$.

Reines gepulvertes Bancazinn wurde am Rückflusskühler mit einer Lösung von reinem Brom in Chloroform übergossen. Nach beendeter Einwirkung wurde das Chloroform abdestillirt, das zurückbleibende Zinnbromid einer wiederholten Fractionirung unterworfen und das bei 201°C . übergehende für sich aufgefangen. Um das Bromid für die Abwägung vorzubereiten, wurde dasselbe in ein vollkommen trockenes Destillirkölbchen gebracht, die obere Oeffnung zugeschmolzen und sodann in gewogene, vorher im Sandbade auf ca. 150° erhitzte, mit gut eingeschliffenem Stopfen versehenen Wiegegläschen destillirt. Die zuerst übergehenden Antheile wurden verworfen. Nach dem Füllen eines jeden Gläschens wurde dasselbe sofort verschlossen und über Phosphorsäureanhydrid aufbewahrt. Um die gewogene Substanz möglichst ohne Verlust zur Elektrolyse vorzubereiten, wurde der Stopfen des Wiegegläschens unter einer Lösung von oxalsaurem Ammonium vorsichtig geöffnet und durch längeres Liegenlassen die Lösung bewirkt. Nach Hinzufügung einer entsprechenden Menge von Oxalsäure wurde elektrolytirt. Die anfängliche Stromstärke betrug 8, 10 oder 15 ccm Knallgas pro Minute, welche, je nach der Menge angewandeter Substanz, zum Schlusse bis auf 15 bezw. 20 ccm Knallgas gesteigert wurde.

Angewandte Menge SnBr_4	Gefundene Menge Zinn	Atomgewicht
8.5781 g	2.327 g	118.762
9.585 g	2.60 g	118.75
9.9889 g	2.7115 g	118.816
10.4914 g	2.8445 g	118.672
16.862 g	4.5735 g	118.738
16.6752 g	4.5236 g	118.762
11.1086 g	3.0125 g	118.709
10.6356 g	2.884 g	118.696
11.0871 g	3.006 g	118.672
19.5167 g	5.2935 g	118.732
<u>114.5286 g</u>	<u>33.7761 g</u>	<u>1187.309</u>
	Maximum	118.816
	Minimum	118.672
	Differenz	0.144

Das Mittel aus zehn Bestimmungen ergibt demnach 118.7809¹⁾.

Andere Verbindungen der Halogene mit Zinn, wie auch das Zinntetrachlorid-Chlornatrium, das Doppelsalz mit Chlorstrontium und Chlorbaryum und die übrigen Doppelsalze sind für eine Atomgewichts-

¹⁾ $\text{Br} = 79.76$.

bestimmung ungeeignet, ebensowenig auch die Verbindungen der Zinn-tetrachloride mit Aethern, mit zusammengesetzten Aetherarten und die alkylirten und phenylirten Zinnverbindungen.

Eine andere Methode der Atomgewichtsbestimmung, welche der eine von uns bereits zur Revision des Atomgewichts des Antimons angewendet hat¹⁾, beruht auf der Ueberführung des elektrolytisch abgeschiedenen und gewogenen Zinns in Zinnsulfid und Bestimmung des gebundenen Schwefels nach der von A. Classen angegebenen Methode durch Wasserstoffsperoxyd²⁾.

Zu dem Zwecke wurde das auf die bereits oben beschriebene Weise aus alkalischer Schwefelnatriumlösung durch Elektrolyse gewonnene reine Zinn, vorsichtig in reiner Salzsäure gelöst, sodann eine zur Ueberführung in Sn Cl_4 berechnete Menge Eisenchloridlösung hinzugefügt. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas wurde das Zinn ausgefällt und der Ueberschuss an Ersterem durch Kohlensäure verjagt. Das Auswaschen des Niederschlages wurde so lange fortgesetzt, bis das Filtrat nicht mehr mit Nitroprussidnatrium reagirte. Filter und Niederschlag wurden nunmehr im Classen'schen Apparate in bekannter Weise behandelt, das entweichende Schwefelwasserstoffgas in einem mit ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd beschickten Kolben, welchem zur Sicherheit die Classen'sche Perlröhre angefügt war, aufgefangen und die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt.

Zinn	Schwefel	Atomgewicht
2.6285 g	53.91 pCt.	118.64
0.7495 »	53.87 »	118.73
1.4785 »	53.94 »	118.576
2.569 »	53.94 »	118.576
2.1765 »	53.85 »	118.774
1.3245 »	53.88 »	118.708
0.9897 »	53.83 »	118.818
2.7160 »	53.86 »	118.752
14.6331 g		949.574
	Maximum	118.818
	Minimum	118.576
	Differenz	0.242

Mittel aus acht Bestimmungen: 118.696.

Die Differenz, welche letztere Zahl den, nach den anderen Methoden gefundenen Zahlen gegenüber zeigt, scheint ihren Grund in einem secundären Prozesse zu haben, welcher sich, wenn auch in geringem Maassstabe, bei der Zersetzung des Zinnsulfids vollzieht. Es wurde nämlich bei allen Versuchen die Beobachtung gemacht,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1942.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1069.

dass an der Innenwand des Kühlers ein Anflug von Schwefel entstand, wahrscheinlich hervorgerufen durch Einwirkung des mit den salzsauren Dämpfen mitgerissenen Zinnchlorids, auf Schwefelwasserstoff:



Wir sehen aus diesem Grunde von einer Einfügung letzteren Resultates in die schon erhaltene Zahlenreihe ab.

Reductionsversuche des oben erhaltenen Zinnoxys mittelst reinem Wasserstoff ergaben ebenfalls zu niedrige Werthe. Die Reduction wurde sowohl im Rose'schen Tiegel, im Porzellanschiffchen, wie auch in gewogenen Glasröhren vorgenommen. Das Mittel aus den erhaltenen Resultaten betrug 78.78 pCt. Zinn, woraus sich das Atomgewicht für Zinn auf 118.503 berechnet. Es scheint mithin stets etwas Zinn, entweder in Dampfform oder als Wasserstoffverbindung sich zu verflüchtigen.

Zusammenstellung.

Anzahl der Versuche	Art des Versuches	Atomgewicht	Differenz zwischen Maximum und Minimum
11	Oxydation von Sn zu SnO ₂	118.7606	0.459
16	Elektrolyse von SnCl ₄ + 2NH ₄ Cl	118.8093	0.228
10	Elektrolyse von SnCl ₄ + 2KCl	118.7975	0.163
10	Elektrolyse von SnBr ₄	118.7309	0.144
47	Mittel	118.7745	0.2485

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, geben 26 Versuche durch Elektrolyse des Chlorammonium- und Chlorkaliumdoppelsalzes des Zinnchlorids höhere Werthe, als das Mittel aus allen Zahlen. Die Ursache hiervon ist einerseits darin zu suchen, dass bei der Oxydation des Zinns zu Oxyd, die Platingefässe stets etwas angegriffen werden und andererseits beim Auflösen des Zinntetrabromids, die Möglichkeit eines geringen Verlustes durch Verflüchtigung, nicht ausgeschlossen ist.

Nimmt man deshalb den Mittelwerth aus obigen 26 Versuchen, welche die geringste Differenz zwischen Maximum und Minimum aufweisen, als den Zuverlässigsten an, so ergibt sich das Atomgewicht des Zinns zu 118.8084, oder abgerundet 118.8, wenn Sauerstoff = 15.96 oder 119.1, wenn Sauerstoff = 16 angenommen wird.

Aachen, im September 1888.

587. Josef Messinger: Neue Methoden zur Elementaranalyse auf nassem Wege.

[Aus dem anorganischen Labor. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bestimmung von Kohlenstoff.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes in organischen Substanzen beruhen fast alle auf dem Princip, dieselben mit Hilfe irgend eines Oxydationsmittels —, sei es Kupferoxyd, chromsaures Blei, chloresäures Kalium oder Quecksilberoxyd — auf trockenem Wege zu verbrennen und die gebildete Kohlensäure in Wägung zu bringen. Nach dem Ladenburg'schen Verfahren¹⁾ kann man den Kohlenstoffgehalt auch auf nassem Wege ermitteln, muss aber die Operation in einer zugeschmolzenen Röhre, die ziemlich hoch erhitzt werden muss, ausführen. L. Legler²⁾ schlägt zur Analyse des Rohglycerins vor, dasselbe mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure zu oxydiren und aus der gebildeten Kohlensäure die Menge von Glycerin zu berechnen. J. A. Wanklyn und W. C. Cooper³⁾ stellten Versuche über Elementaranalyse auf nassem Wege an, indem sie eine ganze Reihe von organischen Substanzen, wie Rohrzucker, Traubenzucker, Glycerin, Benzoëssäure, Milchsäure, Essigsäure und Alkohol mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung oxydirten und die gebildete Oxalsäure als oxalsaures Calcium wogen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffes auf trockenem Wege bietet bei einigen organischen Substanzen Schwierigkeiten; so verbrennen beispielsweise manche phosphorhaltige Verbindungen nicht vollkommen, da die gebildete Phosphorsäure die Kohlenstofftheilchen umhüllt und die weitere Zersetzung erschwert; das Verbrennen von Alkaloiden geht auch häufig nicht glatt von statten. Wenn man ferner den Verbrauch an Gas und Glasröhren und die Ueberwachung der Elementaranalyse in Betracht zieht, so wird eine einfache Methode, den Kohlenstoff auf nassem Wege zu ermitteln, selbst dann allgemeine Anwendung finden, wenn von einer gleichzeitigen Wasserstoffbestimmung abgesehen werden muss.

Ich habe gefunden, dass die organischen Verbindungen beim Erwärmen mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure vollständig zu Kohlensäure oxydirt werden. Stickstoff entweicht entweder als solcher, oder wird in Ammoniak überführt. Schwefel, Phosphor und Arsen werden in Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 1.

²⁾ Rep. d. analyt. Chemie 6, 631.

³⁾ Chem. News 38, 133.

wandelt. Die Halogene entweichen als solche, und ist die Substanz eine metallorganische Verbindung, so bleiben die Metalle als Sulfate, oder bei grossem Ueberschuss an Chromsäure, als Chromate im Oxydationsgemisch zurück.

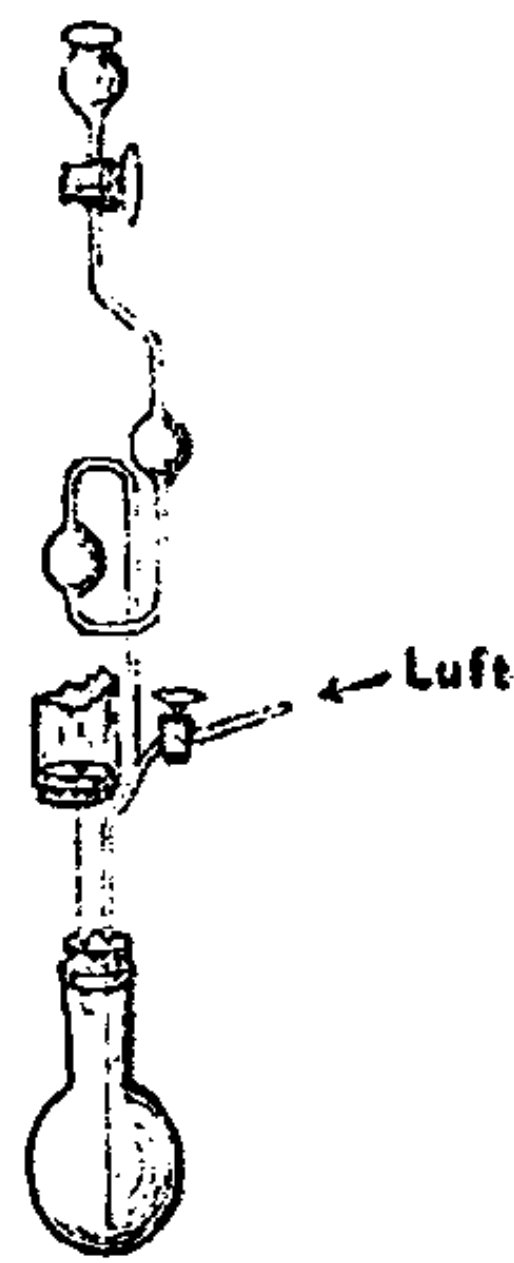
Um den Kohlenstoffgehalt einer organischen Substanz auf bequeme Art zu ermitteln, habe ich den von A. Classen zur Bestimmung von Kohlenstoff und Kohlensäure construirten Apparat¹⁾ gewählt. Die organische Substanz wird mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure erwärmt, und die gebildete Kohlensäure mit Hülfe eines langsamen Luftstromes in einen gewogenen Kaliapparat geleitet. Um die Zersetzung in einem möglichst kleinem Kölbchen bewirken zu können, habe ich das Rohr, durch welches man Luft einführt, an die Trichterröhre anschmelzen lassen. (Siehe nebenstehende Figur.)

Da die Kohlensäureentwicklung manchmal rasch vor sich geht, ist es nöthig, den Kaliapparat mit einer gewogenen Natronkalkröhre zu verbinden.

Zur Aufnahme und Analyse von Flüssigkeiten dienen kleine Glas- kugeln, wie solche zur Elementaranalyse Anwendung finden.

Ausführung der Analyse.

Man bringt in den Kolben 5—6 g Chromsäure (gepulvertes saures, chromsaures Kalium leistet dieselben Dienste) und hierauf das Röhrchen mit der abgewogenen Substanz (0.15—0.35 g). Bei der Befestigung des Kolbens an den Kühler muss man mit Vorsicht zu Werke gehen, damit die Substanz mit der Chromsäure nicht in Berührung kommt. Bei Anwendung von saurem chromsaurem Kalium ist diese Vorsichts- massregel überflüssig. Zur Entfernung der im Apparate vorhandenen Kohlensäure, leitet man nun Luft, die vorher durch Natronlauge und eine Natronkalkröhre gegangen, in langsamen Strom ein; während dieser Zeit kann die Wägung des Kaliapparates und der Natronkalk- röhre vorgenommen werden. Die gewogenen Apparate werden mit der mit Glasperlen gefüllten Trockenröhre verbunden. An die Natron- kalkröhre bringt man noch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre an, die das Zurücksteigen von feuchter Luft verhindert. Ist in dieser Weise alles zur Verbrennung vorbereitet, so lässt man durch die Trichterröhre 30 ccm concentrirte Schwefelsäure einfliessen; während



¹⁾ Classen, Quantitative Analyse S. 239, 3. Aufl.

dieser Zeit unterbricht man den Luftstrom; von jetzt ab muss für eine starke Kühlung gesorgt werden. Zur Analyse flüssiger Verbindungen, muss das Kügelchen mit Hilfe des Trichterrohres zersprengt werden.

Das Kölbchen wird mit einer ganz kleinen Flamme, die das Asbestpapier kaum berührt, erwärmt. Nach einigen Minuten tritt eine langsame Kohlensäureentwicklung ein, die an der Oberfläche des Oxydationsgemisches wahrnehmbar ist. In diesem Augenblicke muss die Flamme ganz entfernt werden und erst dann, wenn die Kohlensäureentwicklung beinahe zu Ende ist, wird bis zum Schlusse der ganzen Operation eine weitere Erwärmung vorgenommen. Die Verbrennung bedarf somit fast keiner Aufsicht. Nach zwei Stunden ist die Substanz vollkommen zersetzt. Zur Entfernung des Sauerstoffes aus dem Apparate wird noch eine halbe Stunde Luft durchgeleitet.

Die Methode führt in fast allen Fällen (ausgeschlossen sind leicht sublimierbare Substanzen) zu guten Resultaten, nur darf keine Ueberhitzung stattfinden, sonst tritt eine stürmische Reaction ein, nebelartige Dämpfe streichen durch den Apparat und ergeben ein Plus im Kaliapparat.

Enthält die Substanz Halogene, so muss nach dem Kühlapparat eine kleine Drechsler'sche Waschflasche von etwa 100 ccm Inhalt mit 40 ccm concentrirter Jodkaliumlösung und eine kleine, mit Glaswolle gefüllte U-Röhre eingeschaltet werden. Die eine Hälfte der Glaswolle wird mit Silbernitratlösung, die andere — der Trockenröhre zugewendete Hälfte — mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet.

Folgende Analysen mögen die Genauigkeit dieser Methode beweisen:

1. Brenztraubensäurephenylhydrazin.

I.	0.1270 g Substanz lieferten	0.2815 g Kohlendioxyd.		
II.	0.1310 » » »	0.2911 » »		
III.	0.1710 » » »	0.3800 » »		
IV.	0.1024 » » »	0.2274 » »		
	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_2$	I.	II.	III.
C	60.67	60.46	60.60	60.60
				60.57 pCt.

2. Toluylendiamin.

I.	0.1470 g Substanz lieferten	0.3714 g Kohlendioxyd.		
II.	0.1209 » » »	0.3051 » »		
III.	0.1466 » » »	0.3706 » »		
IV.	0.1740 » » »	0.4400 » »		
	Berechnet für $C_7H_{10}N_2$	I.	II.	III.
C	68.85	68.90	68.80	68.93
				68.96 pCt.

3. P. Nitrobenzylidendithioglycolsäure.

I.	0.1160 g Substanz lieferten	0.1765 g Kohlendioxyd.		
II.	0.1080 » » »	0.1652 » »		
III.	0.1166 » » »	0.1780 » »		
	Berechnet für $C_{11}H_{11}SNO_6$		Gefunden	
		I.	II.	III.
C	41.64	41.50	41.52	41.63 pCt.

4. Acetessigesterdithioglycolsäure.

I.	0.1107 g Substanz lieferten	0.1647 g Kohlendioxyd.		
II.	0.1746 » » »	0.2602 » »		
III.	0.1610 » » »	0.2390 » »		
	Berechnet für $C_{10}H_{16}S_2O_6$		Gefunden	
		I.	II.	III.
C	40.54	40.57	40.64	40.48 pCt.

5. Benzoësäure.

I.	0.2273 g Substanz lieferten	0.5711 g Kohlendioxyd.	
	Ber. für C_7H_6O		Gefunden
C	68.85		68.60 pCt.

6. Phosphortrihydroxbrenztraubensäure.

I.	0.2284 g Substanz lieferten	0.3731 g Kohlendioxyd.		
II.	0.0996 » » »	0.1635 » »		
III.	0.1653 » » »	0.2704 » »		
	Berechnet für $C_9H_9O_6P$		Gefunden	
		I.	II.	III.
C	44.26	44.55	44.76	44.60 pCt.

7. Phosphortrihydroxbrenztraubensäuredianilid.

I.	0.1863 g Substanz lieferten	0.3993 g Kohlendioxyd.	
	Ber. für $C_{21}H_{23}O_6PN_2$		Gefunden
C	58.60		58.46 pCt.

8. Phosphortrihydroxbrenztraubensäurehydrazid.

I.	0.1047 g Substanz lieferten	0.2170 g Kohlendioxyd.	
	Ber. für $C_{27}H_{23}O_6N_6P$		Gefunden
C	57.04		56.90 pCt.

9. Dihydraxonbrenztraubensäureanilid.

I.	0.1249 g Substanz lieferten	0.3184 g Kohlendioxyd.	
	Ber. für $C_{24}H_{23}N_5O_2$		Gefunden
C	69.73		69.53 pCt.

10. Amidobrombenzol.

I.	0.3697 g Substanz gaben	0.5700 g Kohlendioxyd.	
	Ber. für C_6H_5BrN		Gefunden
C	41.86		42.05 pCt.

11. Chlornitrobenzol.

I. 0.2840 g Substanz lieferten	0.4760 g Kohlendioxyd.
Ber. für $C_6H_4ClNO_2$	Gefunden
C 45.75	45.73 pCt.

12. Dibromthiofen.

I. 0.3450 g Substanz lieferten	0.3345 g Kohlendioxyd.
II. 0.2480 g " " "	0.2400 g " "
Ber. für $C_6Br_2H_6S$	Gefunden
C 26.66	I. 26.45 II. 26.40 pCt.

13. Thiophen.

I. 0.2305 g Substanz ergaben	0.4842 g Kohlendioxyd.
II. 0.2045 g " " "	0.4292 g " "
Ber. für C_4H_4S	Gefunden
C 57.14	I. 57.26 II. 57.23 pCt.

14. Jodäthyl.

I. 0.1838 g Substanz lieferten	0.1050 g Kohlendioxyd.
II. 0.3885 g " " "	0.2201 g " "
Ber. für C_2H_5J	Gefunden
C 15.38	I. 15.58 II. 15.44 pCt.

Bestimmung von Schwefel.

Die Methode von Sauer¹⁾ wie die von Claësson²⁾ und Brügelmann³⁾ beanspruchen einen Verbrennungsofen zu ihrer Ausführung. Das Carius'sche Verfahren, welches sich allgemeiner Anwendung erfreut, leidet an dem Uebelstand, dass die Oxydation in zugeschmolzenem Rohre, bei hoher Temperatur, ausgeführt werden muss.

Sind die Schwefelverbindungen nicht sehr flüchtig, so kann die Oxydation in einer alkalischen Lösung von übermangansaurem Kalium oder mit saurem chromsaurem Kalium und Salzsäure ausgeführt werden. Will man die der Schwefelsäurebestimmung hinderlichen Kalisalze ausschliessen, so ersetzt man das saure, chromsaure Kalium durch Chromsäure, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren aus concentrirter Salpetersäure und Absaugen, frei von Schwefelsäure erhalten werden kann.

Die abgewogene Schwefelverbindung wird mit $1\frac{1}{2}$ bis 2 g übermangansaurem Kalium und $\frac{1}{2}$ g reinem Kaliumhydrat in einem

¹⁾ Fr. 12, 32 und 178.

²⁾ Fr. 22, 177; diese Berichte XX, 3065.

³⁾ Fr. 15, 1.

Kolben von $\frac{1}{2}$ L Inhalt gebracht, den man mit einem aufrechtstehenden Kühler verbindet. Durch die obere Mündung des Kühlers werden 25—30 ccm Wasser in den Kolben gegossen und hierauf 2—3 Stunden erhitzt. Nach Erkalten der Flüssigkeit, die am Ende der Operation schwach roth gefärbt sein soll, wird nach und nach concentrirte Salzsäure durch den Kühler gegossen und nach beendeter Gasentwicklung so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit klar erscheint. Man führt nun den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas über und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbarium.

Wendet man zur Oxydation saures chromsaures Kalium und Salzsäure an (es genügen 2—3 g Bichromat und 20—25 ccm Salzsäure — 2 Theile concentrirte Salzsäure und 1 Theil Wasser —), so wird die Operation ebenfalls mit Rückflusskühler ausgeführt und etwa 2 Stunden lang erhitzt. Nach beendeter Zersetzung fügt man noch einige Tropfen Alkohol hinzu. Ist kein Aldehydgeruch mehr wahrzunehmen, so ist alle Chromsäure in Chromoxyd überführt; im entgegengesetzten Falle muss das Erhitzen fortgesetzt werden, da sonst dem schwefelsauren Baryum chromsaures Baryum beigemischt ist.

Beide Methoden können auch zum qualitativen Nachweis von Schwefel dienen. Von den vielen Substanzen, die ich untersucht habe, ist es mir blos bei einigen Sulfonen — wie z. B. Helianthin, Sulfonal — nicht gelungen den Schwefel zu bestimmen.

Beleganalysen:

1. Taurin.

I. 0.1580 g Substanz lieferten 0.2860 g Baryumsulfat.

II. 0.1844 g » » 0.3417 g »

Ber. für $C_2H_4\begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ SO_3H \end{matrix}$	Gefunden	
	I.	II.
S 25.60	25.68	25.50 pCt.

2. Disulfon des Dithionmethylbenzyliden.

I. 0.1515 g Substanz lieferten 0.2822 g Baryumsulfat.

II. 0.1945 g » » 0.3627 g »

Ber. für $C_9H_{13}S_2O_4$	Gefunden	
	I.	II.
S 25.80	25.60	25.64 pCt.

3. Acethylthioxen.

I. 0.1213 g Substanz lieferten 0.1808 g Baryumsulfat.

II. 0.3546 g » » 0.5295 g »

Ber. für $C_8H_{10}SO$	Gefunden	
	I.	II.
S 20.77	20.48	20.45 pCt.

4. Acetessigesterdithioglycolsäure.

I. 0.2220 g Substanz lieferten 0.3471 g Baryumsulfat
 II. 0.2839 g " " 0.4442 g "

Ber. für $C_{10}H_{10}S_2O_6$		Gefunden	
		I.	II.
S	21.62	21.64	21.46 pCt.

5. *p*-Nitrobenzylidendithioglycolsäure.

I. 0.1872 g Substanz lieferten 0.2750 g Baryumsulfat.
 II. 0.2052 g " " 0.3026 g "

Ber. für $C_{11}H_{11}S_2NO_6$		Gefunden	
		I.	II.
S	20.19	20.19	20.28 pCt.

Bestimmung von Phosphor, Arsen und Antimon.

Phosphor, Arsen und Antimon enthaltende organische Substanzen können mit Leichtigkeit durch Chromsäure und Schwefelsäure zersetzt werden.

Die Substanz wird in einem Röhrechen (wie bei der Bestimmung von Kohlenstoff) gewogen und mit 4—5 g Chromsäure zersetzt. Der zur Zersetzung der Substanz dienende Kolben wird mit Rückflusskühler verbunden; man giesst nun 10 ccm Schwefelsäure (2 Theile concentrirte Schwefelsäure und 1 Theil Wasser) durch die obere Mündung des Kühlers und erwärmt gelinde. Nach einer Stunde werden noch 10 ccm Schwefelsäure hinzugefügt und die Erwärmung wird etwa eine Stunde lang fortgesetzt.

Bei Zersetzung einer antimonhaltigen organischen Substanz genügen schon 1 g Chromsäure und 10 ccm Schwefelsäure.

Mit dem Erhitzen darf man in keinem Falle zu weit gehen. Die Flüssigkeit muss nach dem Erkalten vollständig durchsichtig und ohne Niederschlag erscheinen.

Bei phosphorhaltigen Substanzen wird der Kolbeninhalt in ein Becherglas geleert und auf dem Wasserbade erwärmt. Man versetzt nun die Flüssigkeit mit 3—4 g festem Ammoniumnitrat und 50 ccm Ammoniummolybdatlösung (diese Zahlen beziehen sich auf 0.3—0.4 g angewandte Substanz) und setzt das Erwärmen 2—3 Stunden fort. Die grünlich gefärbte Flüssigkeit wird vom Niederschlag abfiltrirt, der Niederschlag mit einer salpetersauren Lösung von Ammoniumnitrat (20 g Salz in 100 ccm Wasser) 6—8 mal decantirt, dann auf's Filter gebracht und der Niederschlag in 2procentigem, warmen Ammoniak gelöst. Die klare Flüssigkeit, die nicht mehr als 40—50 ccm betragen darf, wird mit 4—5 Tropfen einer concentrirten Lösung von Citronensäure versetzt (um Spuren von Chromverbindungen als Citrate in Lösung zu halten) und mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

Diese Methode liefert selbst bei denjenigen Substanzen genaue Resultate, welche nach Carius nicht analysirt und deren Phosphorgehalt nur nach dem Brügelmann'schen Verfahren ermittelt werden kann. Derartige Verbindungen lassen sich mit Hilfe von Chromsäure und Schwefelsäure binnen 2 Stunden vollständig oxydiren.

Zur Bestimmung von Arsen wird in die etwa 100 ccm betragende und auf ca. 70° erwärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff so lange durchgeleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Der entstandene Niederschlag wird gesammelt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, bis alles Chrom entfernt ist. Zur Ueberführung des Schwefelarsens in Arsensäure wird, nach der Methode von A. Classen¹⁾, Filter sammt Niederschlag in einen Kolben gebracht, in welchem sich 50 ccm ammoniakalisches Wasserstoffsperoxyd befinden. Nach einstündigem Kochen wird die Lösung in ein Becherglas filtrirt, mit Ammoniak versetzt und mit Chlormagnesiumlösung gefällt.

Antimon wird am schnellsten in der Art bestimmt, dass man die mit Kalilauge alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Schwefelnatrium versetzt und etwa eine halbe Stunde lang kocht. Aus dieser Lösung kann das Metall am einfachsten nach der Methode von A. Classen elektrolytisch abgeschieden werden²⁾.

Sonstige metallorganische Verbindungen können ebenfalls mit Chromsäure und Schwefelsäure leicht zersetzt werden. Die Lösung wird dann in eine gewogene Platinschale gebracht, mit Ammoniumoxalat versetzt und das Metall elektrolytisch bestimmt²⁾.

1. Tetrahydroxpropylidenphosphoniumchlorid.

I.	0.3200 g Substanz	lieferten	0.1190 g Magnesiumpyrophosphat.
II.	0.2560 g	»	0.0959 g
	Berechnet		Gefunden
	für $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH})_4 \text{PH}_4 \text{Cl}$	I.	II.
	P 10.23	10.40	10.47 pCt.

2. Phosphortribrenztraubensäureanhydrid.

I.	0.3450 g Substanz	ergaben	0.1544 g Magnesiumpyrophosphat.
II.	0.2806 g	»	0.1258 g
	Ber. für $\text{C}_9 \text{H}_9 \text{O}_6 \text{P}$	I.	II.
	P 12.69	12.51	12.53 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1069.

²⁾ Classen, Quantitative, chemische Analyse durch Elektrolyse, 2. Aufl.

3. Diacetonphenylphosphinsäure.

I. 0.2145 g Substanz lieferten 0.0930 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.6106 g " " 0.2670 g "

	Ber. für $C_{12}H_{19}O_4P$	Gefunden	
		I.	II.
P	12.01	12.12	12.30 pCt.

4. Triphenylphosphinoxid.

I. 0.3248 g Substanz lieferten 0.1290 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.2742 g " " 0.1080 g "

	Ber. für $C_{18}H_{15}PO$	Gefunden	
		I.	II.
P	11.15	11.10	11.09 pCt.

5. Trinitrotriphenylphosphinoxid.

I. 0.3512 g Substanz lieferten 0.0920 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.5127 g " " 0.1342 g "

	Ber. für $C_{18}H_{12}N_3O_7P$	Gefunden	
		I.	II.
P	7.50	7.33	7.34 pCt.

6. Triphenylarsin.

I. 0.4160 g Substanz lieferten 0.2097 g Magnesiumpyroarsenat.
 II. 0.4430 g " " 0.2253 g "

	Ber. für $C_{18}H_{15}As$	Gefunden	
		I.	II.
As	24.49	24.40	24.63 pCt.

7. Triphenylstibin.

I. 0.2902 g Substanz lieferten 0.1000 g Antimon.
 II. 0.3500 g " " 0.1210 g "

	Ber. für $C_{18}H_{15}Sb$	Gefunden	
		I.	II.
Sb	34.56	34.46	34.57 pCt.

Halogenhaltige, organische Substanzen werden durch Chromsäure und Schwefelsäure vollkommen zersetzt; die Halogene entweichen hierbei als solche. Um den Nachweis zu führen, ob eine Substanz halogenhaltig ist, werden 1—2 mg derselben in einem Reagensglas mit etwas Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure erwärmt und die Dämpfe in eine verdünnte Jodkaliumlösung geleitet.

Die quantitativen Versuche lieferten keine befriedigenden Resultate. Ich operirte in der Weise, dass ich die Substanz in einem besonders construirten Apparat zersetzte und das gebildete Halogen in verdünnte Jodkaliumlösung leitete; das ausgeschiedene Jod wurde

mit einer $\frac{1}{100}$ normalen Lösung von unterschwefligsaurem Natron titriert.

Nach diesem Verfahren erhielt ich beispielsweise bei chlorhaltigen Substanzen statt 57.65 pCt. nur 55.5 und 56 pCt. Chlor, bei bromhaltigen anstatt 46.51 pCt. = 45.87, 45.56, 45.11, 46.11, 46.01 pCt. Brom.

Aachen, im September 1888.

538. J. Messinger und C. Engels: Ueber die Einwirkung von gasförmigem Phosphorwasserstoff auf Aldehyde und Keton-säuren.

(Zweite Mittheilung.)

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

(Eingegangen am 4. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Wir erwähnten am Schlusse unserer ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand einer Verbindung von der Formel $C_9H_9O_6P$, die wir durch Einleiten von Phosphorwasserstoff und Salzsäure in eine ätherische Lösung von Brenztraubensäure erhielten. Die Ausbeute ist fast eine quantitative, wenn man anfangs einen starken Strom Salzsäure durch das Gemisch gehen lässt, und Phosphorwasserstoff nur langsam einleitet; die Phosphorwasserstoffblasen werden dann vollständig absorbiert und gelangen nicht an die Oberfläche der Flüssigkeit. Ist die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt, so kann das weitere Einleiten unterbrochen oder gemässigt werden.

Die Verbindung lässt sich auffassen als entstanden aus drei Molekülen Brenztraubensäure und einem Molekül Phosphorwasserstoff, unter Austritt von drei Molekülen Wasser. In Bezug auf die Constitution der Verbindung stellten wir in unserer ersten Abhandlung die Vermuthung auf, dass dieselbe entweder ein tertiäres Phosphid sei, oder dass, ähnlich wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure, Pyridinderivate entstehen, so auch hier eine Ringbildung stattgefunden habe. Um die Frage nach der Constitution der Verbindung zu entscheiden, haben wir dieselbe einem eingehenderen Studium unterworfen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 326.

Die Verbindung hat weder saure noch basische Eigenschaften. Sie löst sich in Alkalien, jedoch unter Zersetzung, und kommt auf Zusatz von Säuren nicht wieder zum Vorschein. In Säuren ist sie in der Kälte unlöslich; beim Erhitzen findet Zersetzung statt. Nur in Eisessig löst sie sich in der Wärme ohne Zersetzung und fällt beim Erkalten unverändert in langen Nadeln aus. Versuche, aus der essigsauren Lösung zu Salzen zu gelangen, hatten kein Ergebniss; auch eine Aetherificirung des Körpers liess sich nicht vornehmen. Er wurde in absolutem Alkohol gelöst und Salzsäure eingeleitet; die Substanz wurde hierbei zerstört unter Ausscheidung von rothem Phosphor.

Um zu entscheiden, ob die Verbindung Hydroxylgruppen enthalte, wurde der Versuch gemacht, die Acetyl- oder Benzoylgruppe einzuführen. Der Körper wurde längere Zeit mit Eisessig am Rückflusskühler erhitzt, wobei er in Lösung ging. Nach dem Erkalten krystallisirte in langen Nadeln ein Körper aus, der durch die Analyse und Eigenschaften sich als unverändertes Product erwies.

Benzoylchlorid zerstört die Verbindung unter Ausscheidung von Phosphor. Auch ein Bromproduct herzustellen gelang nicht. Der Körper wurde in Schwefelkohlenstoff suspendirt und Brom hinzugefügt; weder in der Kälte noch beim Erhitzen am Rückflusskühler fand eine Einwirkung statt. Wir schlossen dann die Substanz mit Brom in ein Rohr ein und erwärmten auf 150° ; die Verbindung liess sich unverändert wieder gewinnen.

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung und zwar wird Brenztraubensäure regenerirt und Phosphorwasserstoff wird frei. Die gebildete Brenztraubensäure wurde durch Phenylhydrazin nachgewiesen; die Hydrazonbrenztraubensäure schmolz bei 182° und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol konnte der Schmelzpunkt nicht höher gefunden werden. Um zu constatiren, wie viele Moleküle Brenztraubensäure bei der Zersetzung eines Moleküles der Verbindung $C_9H_9O_6P$ entatehen, wurde eine abgewogene Menge in einen bis zur Hälfte mit Wasser gefüllten $\frac{1}{2}$ Liter-Kolben, mit Rückflusskühler, gebracht und etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt, bis alle Nadelchen verschwunden und kein Entweichen von Phosphorwasserstoff mehr zu bemerken war. Dann wurde Phenylhydrazin zugegeben, und die gebildete Hydrazonbrenztraubensäure abfiltrirt, im Luftbade getrocknet und gewogen. Da Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Wasser zum Theil sich in Brenzweinsäure verwandelt, so wurde diese im Filtrate mit Kalilauge durch Titration bestimmt. Bei einigen andern Versuchen wurde sofort die gesammte Säure durch Titration bestimmt, wobei natürlich keine genauen Resultate erhalten werden konnten, da ja ein Gemisch von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure vorlag. Unter der Annahme, dass aus einem Molekül $C_9H_9O_6P$, drei Moleküle Brenztraubensäure entstehen, musste ergeben:

Substanz	Hydrazon- brenztraubensäure		Brenztrauben- säure
1.1043 g	2.4168 g	entspricht	1.1947 g
Gefunden	1.6238 »	»	0.8027 »
Differenz	0.7930 g	»	0.3920 g

1 ccm Titirflüssigkeit enthält 0.0419 g Kaliumhydroxyd und entspricht 0.04938 g Brenzweinsäure; verbraucht wurden 5.3 ccm, entsprechend 0.262 g Brenzweinsäure.

0.392 g Brenztraubensäure entsprechen 0.294 g Brenzweinsäure.
 Gefunden 0.262 »
 Differenz 0.032 g

Bei directer Titration ergab sich:

0.5668 g Substanz verbrauchten 73 ccm Kalilauge, 1 ccm = 0.00419 g Kaliumhydroxyd entspricht 0.00658 g Brenztraubensäure 0.8872 g Substanz = 12.7 ccm; 1 ccm 0.0419 g Kaliumhydroxyd entsprechend 0.0658 g Brenztraubensäure.

0.5668 g Substanz entsprechen 0.6133 g Brenztraubensäure.
 Gefunden 0.4796 »
 Differenz 0.1337 g

0.8343 g Substanz entsprechen 0.9599 g Brenztraubensäure.
 Gefunden 0.8343 »
 Differenz 0.1256 g

Die Möglichkeit, dass aus einem Molekül der Verbindung $C_9H_9O_6P$ sich weniger als drei Moleküle Brenztraubensäure bilden, ist durch diese Zahlen vollständig ausgeschlossen.

Von grosser Wichtigkeit war es für die Bestimmung der Constitution der Verbindung, zu untersuchen, ob die Ketonsauerstoffe an der Reaction theilnehmen, resp. ob sie in der fertigen Verbindung noch vorhanden sind. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Hydrazonbrenztraubensäure in derselben Weise wie die Brenztraubensäure der Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Salzsäure unterworfen. Falls die Ketonsauerstoffe keine Rolle spielten, hofften wir, dass ein dem Brenztraubensäureproducte analoger Körper resultiren würde, in welchem an Stelle der drei Sauerstoffatome drei Phenylhydrazinreste treten. Hydrazonbrenztraubensäure wurde in Aether suspendirt und Phosphorwasserstoff und Salzsäure längere Zeit eingeleitet; jedoch fand keine Einwirkung statt. Da Aether nur in geringer Menge Hydrazonbrenztraubensäure löst, so wurde eine erwärmte alkoholische Lösung benutzt; nach langem Einleiten liess sich der Körper wieder gewinnen. Da dieser Versuch den Schluss zulies, dass die Ketonsauerstoffe mit in Reaction treten, liessen wir Phenylhydrazin auf die Verbindung $C_9H_9O_6P$ einwirken. Eine abgewogene Menge derselben wurde mit drei Molekülen Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung versetzt. Es trat eine

Erwärmung ein und die vorher in Alkohol unlösliche Verbindung ging in Lösung. Bei nicht zu viel Alkohol erstarrte diese plötzlich zu einem dichten Krystallbrei. Die Krystalle wurden auf dem Tonteller abgepresst und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung ist schneeweiss und zeigt den Schmelzpunkt 132° .

In Aether nahezu unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, besser in warmem; ziemlich leicht löslich in einem Gemisch von Aether und Alkohol. Die Analysen liessen erkennen, dass drei Moleküle Phenylhydrazin eingetreten waren, aber ohne Austritt von Wasser: $C_9H_9O_6P + 3 C_6H_5NH \cdot NH_2$.

I. 0.1047 g Substanz ergaben 0.2170 g Kohlendioxyd und 0.1156 g Substanz lieferten 0.0650 g Wasser.

I. 0.1633 g Substanz = 0.0300 g Magnesiumpyrophosphat.

II. 0.3285 » » = 0.0613 » »

III. 0.2297 » » = 0.0428 g »

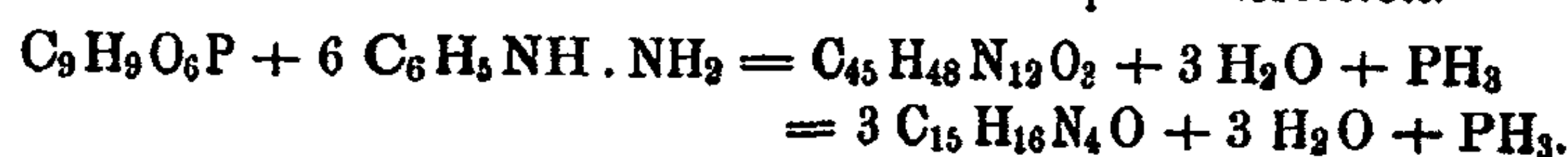
I. 0.2042 » » lieferten 26.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 735 mm Barometerstand.

II. 0.1181 g Substanz lieferten 15.2 ccm feuchten Stickstoff bei 10.5° und 730 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{27}H_{33}O_6NP$	I.	II.	III.
C	57.04	56.90	—	— pCt.
H	5.81	6.16	—	— »
P	5.45	5.13	5.21	5.20 »
N	14.79	14.66	14.77	— »

Bei der Darstellung des vorherbeschriebenen Körpers machte sich bei einem Ueberschusse von Phenylhydrazin und zu starker Erwärmung ein Phosphin- oder Phosphorwasserstoffgeruch bemerkbar; es schien also, dass Phenylhydrazin auch noch eine tiefer gehende Wirkung auf das Brenztraubensäureproduct ausüben könne. Wir versetzten daher die Verbindung $C_9H_9O_6P$ mit reinem Phenylhydrazin im Ueberschuss; es löst sich darin mit Leichtigkeit. Bei gelindem Erwärmen tritt eine äusserst lebhaft Reaction ein, indem ein Gas in reichlicher Menge entweicht. Das Gas wurde in Silbernitratlösung geleitet und charakterisirte sich durch einen schwarzen Niederschlag, sowie durch seinen Geruch als Phosphorwasserstoff. Das entweichende Gas wurde auch auf Kohlensäure untersucht, da wir eine tiefgehende Zerstörung vermutheten; jedoch war diese nicht vorhanden. Nach Beendigung der Reaction und Erkalten hinterblieb eine zähe, gelb gefärbte Flüssigkeit; diese wurde in warmem Alkohol gelöst, und nach dem Erkalten schieden sich prachtvolle, seidenglänzende Blättchen ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus warmen Alkohol ganz farblos erhalten wurden. In diesem reinen Zustande schmelzen sie bei 162° ; in

kaltem Alkohol und Aether wenig löslich, leicht löslich in heissem Alkohol. Die Darstellung dieses Körpers gelang auch in der Weise, dass das zuerst genannte Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf den Brenztraubensäurekörper $C_9H_9O_6P + 3 C_6H_5.NH.NH_2$ in Alkohol gelöst und weiter mit Phenylhydrazin behandelt wurde. Auch erhielten wir den Körper bei einem der Versuche, die durch Kochen mit Wasser aus einem Molekül $C_9H_9O_6P$ entstehende Brenztraubensäure quantitativ zu bestimmen, indem wir, um die Umwandlung von Brenztraubensäure in Brensweinsäure zu verhüten, schon vor dem Erhitzen etwas Phenylhydrazin dem Wasser zufügten. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir schön ausgeprägte rhombische Tafeln. Die Analysen ergaben, dass zu einem Molekül $C_9H_9O_6P$, sechs Moleküle Phenylhydrazin getreten waren, unter Austritt von drei Molekülen Wasser und einem Molekül Phosphorwasserstoff.

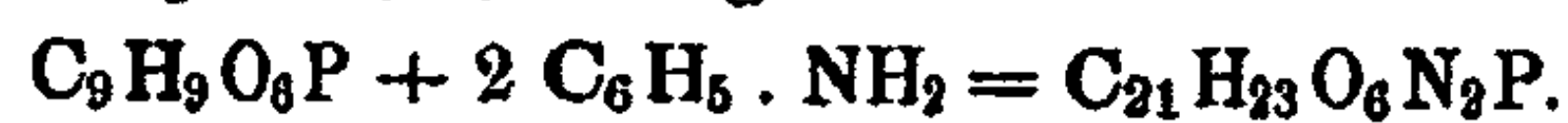


Die Resultate der Analysen sind folgende:

- I. 0.1854 g Substanz gaben 0.459 g Kohlensäure und 0.1367 g Substanz lieferten 0.0745 g Wasser.
- II. 0.1853 g Substanz ergaben 33.4 ccm feuchten Stickstoff bei 15.1° und 744.5 mm Barometerstand.
- III. 0.1252 g Substanz ergaben 22.7 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 746 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_4O$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.16	67.51	— pCt.
H	5.95	6.05	— „
N	20.89	20.66	20.54 „

Wie Phenylhydrazin, so liefert auch Anilin mit dem Brenztraubensäurekörper eine Verbindung. Derselbe wurde in Alkohol suspendirt und tropfenweise Anilin zugefügt; es fand eine Erwärmung statt und beim Umschütteln ging er in Lösung. Die Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei; die Krystalle wurden abgepresst, einmal aus warmem Alkohol umkrystallisirt und zeigten dann ein schönes, weisses Aussehen und den Schmelzpunkt 158°. Sie sind unlöslich in Wasser und Aether, sehr wenig in kaltem, besser in warmem Alkohol. Die Analysen ergaben gegen unser Erwarten, dass nicht drei Moleküle, sondern nur zwei Moleküle Anilin an ein Molekül des Körpers $C_9H_9O_6P$ getreten waren.



- I. 0.1863 g Substanz = 0.3993 g Kohlendioxyd und 0.209 g Substanz lieferten 0.111 g Wasser.

- I. 0.1932 g Substanz = 0.0500 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.2560 » » = 0.0670 » »
 III. 0.3138 » » = 0.0807 » »
 I. 0.2826 » » ergaben 16.2 cem feuchten Stickstoff bei 18° und 752 mm Barometerstand.
 II. 0.3294 g Substanz ergaben 19.7 cem feuchten Stickstoff bei 19° und 748 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{21}H_{23}N_2O_6P$	I.	II.	III.
C	58.60	58.45	—	— pCt.
H	5.35	5.89	—	— »
P	7.21	7.23	7.31	7.19 »
N	6.51	6.55	6.76	— »

Durch Anwendung eines Ueberschusses von Anilin und starkes Erwärmen gedachten wir, wie beim Phenylhydrazin eine weitergehende Einwirkung zu erzielen. Wir brachten den Körper in reines Anilin und erhitzen zum Sieden; kein Geruch von Phosphorwasserstoff machte sich bemerkbar, und es hinterblieb nach dem Erkalten der vorher beschriebene Körper. Die Ausbeute an Anilinproduct bei dieser Bildungsweise ist eine quantitative; 5 g Substanz lieferten 8 g reines Anilinproduct.

Ein Theil des Anilinproductes wurde in Alkohol gelöst, ein anderer in Aether suspendirt und Salzsäure eingeleitet. Falls sich Anilin nur angelagert, liess sich erwarten, dass sich salzsaures Anilin bilden und der ursprüngliche Körper regenerirt würde. Dies geschah jedoch nicht; die Substanz zersetzte sich, rother Phosphor wurde abgeschieden und in der abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirten schöne phosphorfrie Nadelchen aus, deren wir nur in geringer Menge habhaft werden konnten. Eine Stickstoffbestimmung ergab 9.86 pCt.

Auch ein Diamin, Toluyldiamin, wurde in alkoholischer Lösung mit dem Körper $C_9H_9O_6P$ zusammengegeben. Es bildet sich unter Erwärmung ein krystallinischer Körper, der bei 178° unter Zersetzung schmilzt und schon einige Grade vorher sich bräunt. Er ist ähnlich, wie das Anilinproduct zusammengesetzt, indem auf 1 Molekül $C_9H_9O_6P$, zwei Moleküle $C_7H_{10}N_2$ kommen.

- I. 0.2908 g Substanz ergaben 0.0625 g Magnesiumpyrophosphat.
 II. 0.3620 g » » 0.0822 g » »

Ber. für $C_9H_9O_6P + 2C_6H_5$		Gefunden	
		I.	II.
P	6.35	6.05	6.34 pCt.

Nachdem sich gezeigt, dass Anilin nicht in der Weise zur Einwirkung auf den Brenztraubensäurekörper gebracht werden kann, dass Phosphorwasserstoff unter Austritt von Wasser entweicht, wurde das

Anilinproduct mit Phenylhydrazin versetzt. Schon beim Stehen machte sich der Phosphorwasserstoffgeruch bemerkbar und prachtvolle Nadelchen krystallisirten aus. Dieselben wurden durch Abpressen auf dem Tonteller von der anhaftenden Lauge befreit; aus Alkohol umkrystallisirt schmolzen sie bei 169°. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{24}H_{23}N_5O_2$.

I. 0.1249 g Substanz = 0.3184 g Kohlendioxyd und 0.1026 g Substanz = 0.0551 g Wasser.

II. 0.0898 g Substanz = 0.2300 g Kohlendioxyd und 0.0466 g Wasser.

I. 0.1160 g Substanz = 17.8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 737 mm Barometerstand.

II. 0.1015 g Substanz = 15.4 ccm feuchten Stickstoff bei 13.5° und 732 mm Barometerstand.

	Berechnet für $C_{24}H_{23}N_5O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	69.73	69.53	69.85 pCt.
H	5.56	5.96	5.76 »
N	16.96	17.18	17.22 »

Constitution der Verbindung $C_9H_9O_6P$.

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist die Annahme, dass ein ringförmiges Gebilde vorliege, gänzlich ausgeschlossen. Die Verbindung müsste dann eine ausgesprochene Säure sein, und die leichte Zersetzung und Wiedergewinnung von Brenztraubensäure beim Kochen mit Wasser wäre nicht zu erklären. Es bleibt dann zu erwägen, ob der Körper ein tertiäres Phosphid ist $(CH_3 \cdot CO \cdot CO)_3P$, oder ob sich ein intermediäres Product gebildet in der Art, dass der Wasserstoff des Phosphorwasserstoffes sich mit den drei Ketonsauerstoffen zu Hydroxylgruppen verbindet und dann zwischen den benachbarten Hydroxyl- und Carboxylgruppen ein Wasseraustritt erfolgt.

Intermediäres Product: $(CH_3 \cdot C \cdot (OH) \cdot COOH)_3$.

P

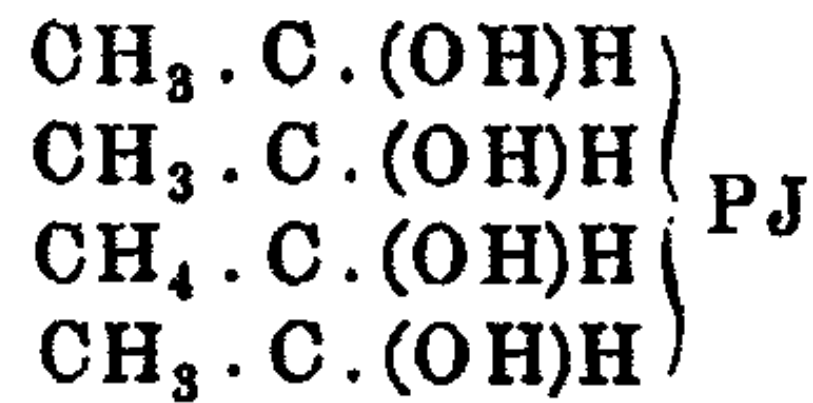
Nach Austritt von 3 Molekülen Wasser: $(CH_3 \cdot C \cdot CO)_3$.



Gegen die erste Auffassung spricht zunächst der Umstand, dass Hydrazonbrenztraubensäure mit Phosphorwasserstoff keine Verbindung giebt; ferner der Umstand, dass andere Säuren, wie Oxalsäure und Benzoëssäure sowie deren Aether nicht beim Einleiten von Phosphorwasserstoff Säurephosphide gaben. Die zweite Auffassung steht in Uebereinstimmung mit der Ansicht Girard's¹⁾ über die Constitution

¹⁾ Ann. chim. phys. [VI] II.

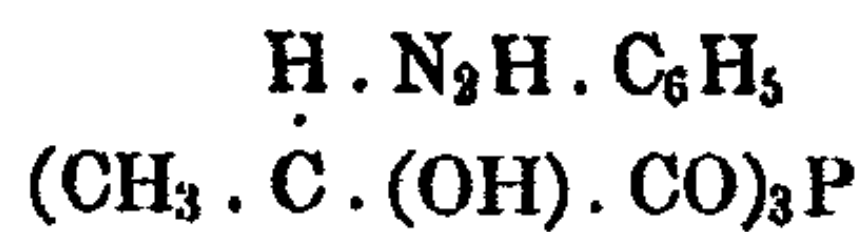
der Verbindungen, die er durch Einwirkung von Jodphosphonium auf die Aldehyde erhalten, und deren entsprechende Chlor- und Bromderivate wir in unserer ersten Abhandlung¹⁾ besprochen. Er giebt z. B. dem Tetrahydroxäthylidenphosphoniumjodid auf Grund seiner Untersuchungen die Constitution



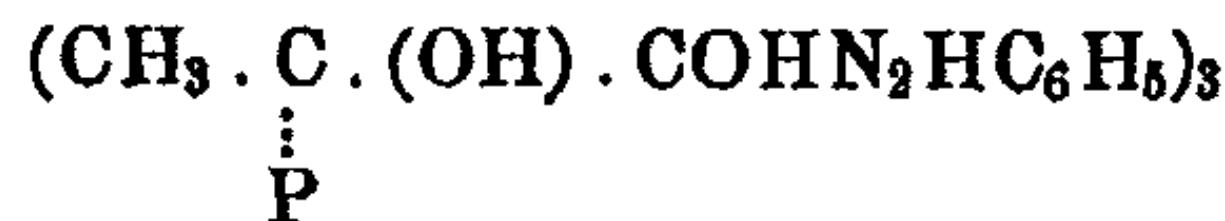
Die Bildung von Brenztraubensäure lässt sich nach beiden Formeln erklären. Sowie die Amide sich beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und Säure zerlegen, so kann man ein entsprechendes Verhalten bei den Phosphiden erwarten; nach der zweiten Formel würde sich durch Aufnahme von Wasser zunächst das intermediäre Product

$(\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H})_3$
 $\begin{array}{c} \vdots \\ \text{P} \end{array}$ und aus diesem unter Entweichen von Phosphorwasserstoff Brenztraubensäure bilden.

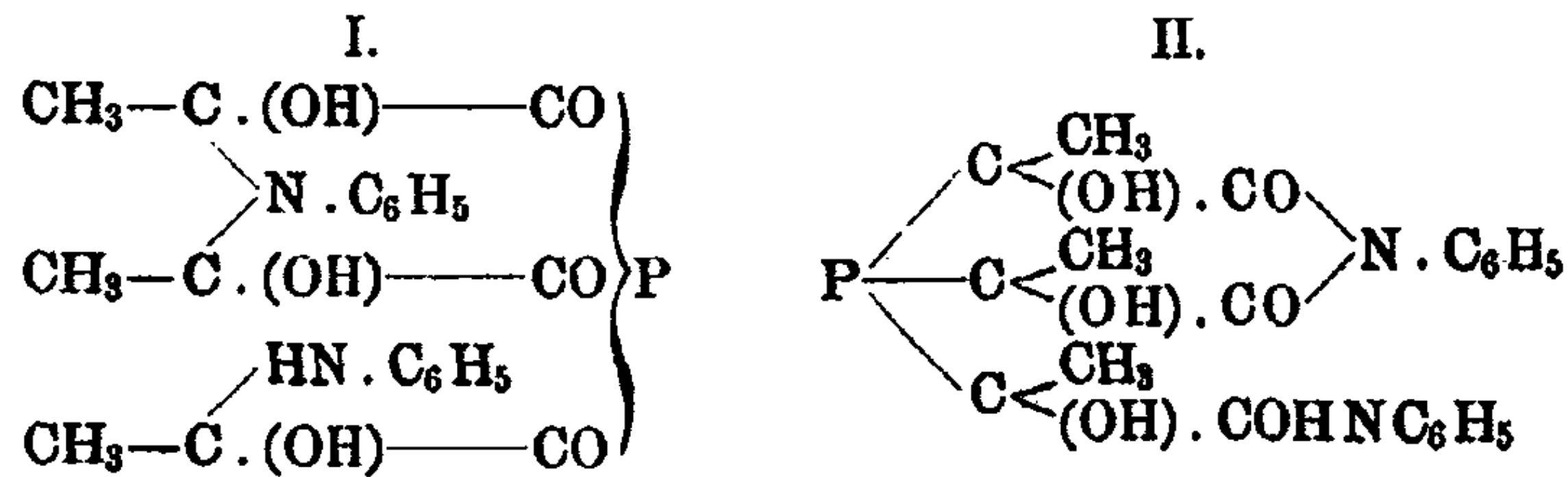
Die erste Einwirkung von Phenylhydrazin wäre nach der ersten Annahme so aufzufassen, dass Phenylhydrazin an den Ketonsauerstoff tritt unter Bildung einer Hydroxylgruppe:



was nicht wahrscheinlich ist, da Phenylhydrazin auf Ketonsauerstoff meistens unter Wasseraustritt einwirkt. Nach der zweiten Auffassung würde die Einwirkung in ähnlicher Weise vor sich gehen, wie Phenylhydrazin oder Anilin auf Säureanhydride einwirkt:



Die entsprechende Einwirkung von Anilin, von welchem nur zwei Moleküle angreifen, würde zu den Formeln führen:



Um das zweite phosphorfreie Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin nach der ersten Auffassung zu erklären, muss man annehmen,

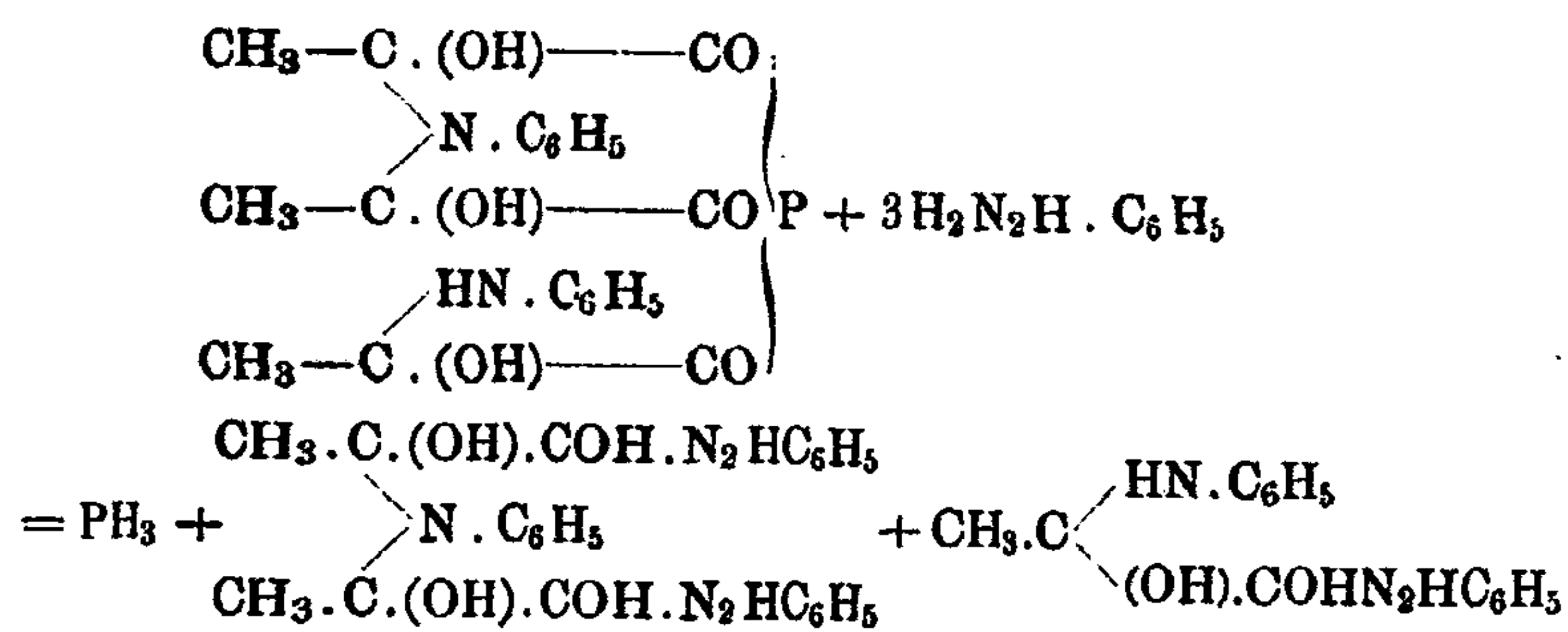
¹⁾ Diese Berichte XXI, 326.

dass drei Wasserstoffe sich mit Phosphor zu Phosphorwasserstoff vereinigen und die drei Phenylhydrazinreste an die Carbonylgruppe treten, und dass zugleich an den ursprünglichen Ketongruppen ein Wasseraustritt erfolgt:

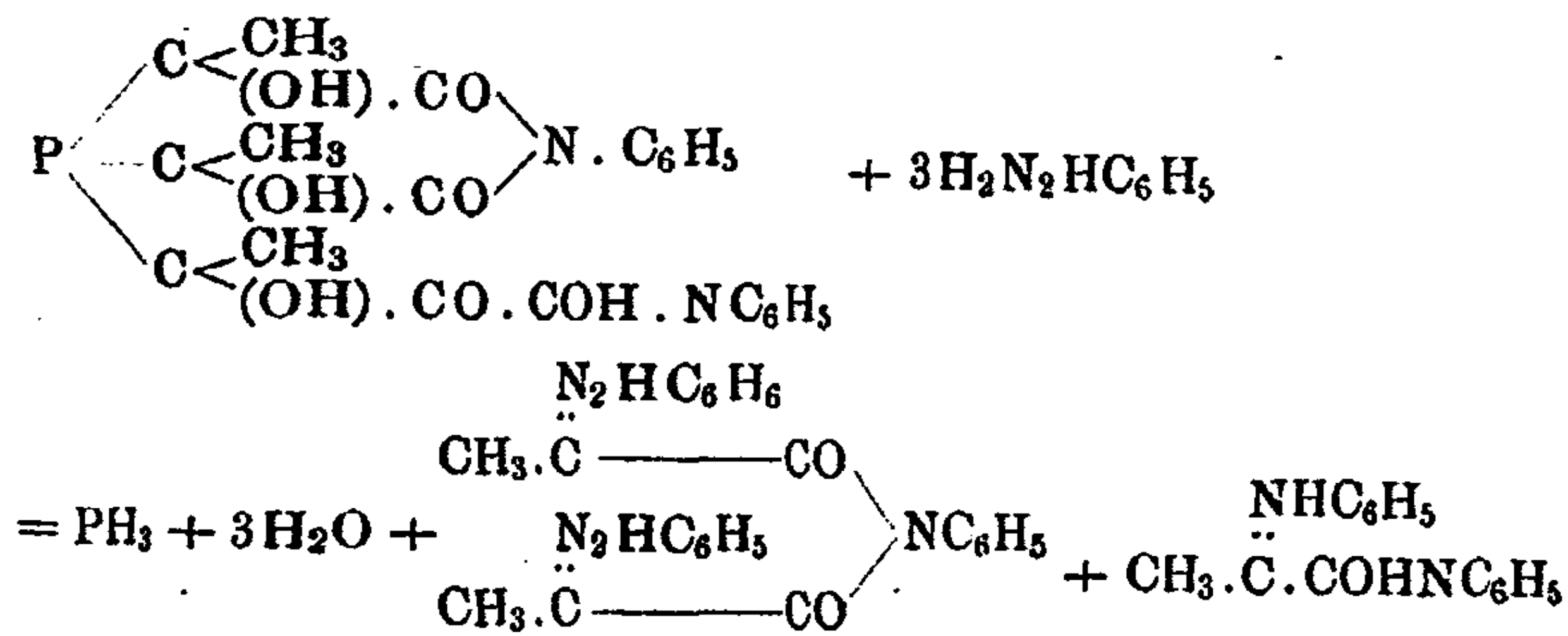


Einfacher, jedoch zu derselben Formel führend, ist der Vorgang bei der zweiten Annahme. Phenylhydrazin entzieht den Hydroxylgruppen den Sauerstoff, unter Austritt von Wasser und Phosphorwasserstoff wird frei.

Wohl nicht zu erklären ist bei der ersten Auffassung das Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf das Anilinproduct von der Zusammensetzung $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_2$. Die Reaction müsste in folgender Weise verlaufen:



Das erste dieser Producte würde nach Austritt von zwei Molekülen Wasser die geforderte Zusammensetzung haben, doch ist nicht einzusehen, wie ein solcher Wasseraustritt erfolgen könnte. Dagegen gelangt man ohne Schwierigkeit bei der zweiten Auffassung zu einem Körper $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{O}_2$, indem man Phenylhydrazin in derselben Weise wirkend denkt, wie es schon vorher bei dem phosphorfreen Phenylhydrazinproduct erwähnt wurde:



Der erste dieser Körper ist der, den wir untersucht; der zweite, der bei derselben Reaction entstehen müsste, ist uns entgangen.

Aus dem Gesagten lässt sich wohl der Schluss ziehen, dass das Einwirkungsproduct von Phosphorwasserstoff auf Brenztraubensäure nicht als ein Phosphid aufzufassen ist. Wir schlagen für die eben beschriebenen Körper folgende Namen vor:

1. $C_9H_9O_6P$ = Phosphortrihydrobrenztraubensäure.
2. $C_{27}H_{33}O_6N_6P$ = Phosphortrihydrobrenztraubensäurehydrazid.
3. $C_{21}H_{23}N_2O_6P$ = Phosphortrihydrobrenztraubensäuredianilid.
4. $C_{15}H_{16}N_4O$ = Hydrazonbrenztraubensäurehydrazid.
5. $C_{24}H_{23}N_5O_2$ = Dihydrazonbrenztraubensäureanilid.

Dass Lävulinsäure bei der Einwirkung von Phosphorwasserstoff und Salzsäure ein Oel liefert, welches sich nicht destilliren lässt und zur Untersuchung wenig einladet, haben wir bereits früher constatirt. Auf Acetessigester wirkt Phosphorwasserstoff nicht ein, auch nicht, wenn gleichzeitig Salzsäure eingeleitet wurde. Ohne Einwirkung bleibt ferner Phosphorwasserstoff auf Benzoylcarbonsäure, die in Aether gelöst und gleich wie Brenztraubensäure behandelt wurde. Dagegen absorbirt Tribrombrenztraubensäure, die wir in den Kreis der Betrachtung zogen, um zu constatiren, ob die Methylgruppen der Brenztraubensäure bei der Bildung der Phosphortrihydrobrenztraubensäure an der Reaction theilnehmen, in reichlicher Menge Phosphorwasserstoff unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Nach längerem Einwirken setzt sich am Boden eine ölige Flüssigkeit ab. Dieselbe wurde mittelst des Scheidetrichters abgehoben und wiederholt gewaschen. In derselben zeigten sich Krystalle, die sich als Phosphortrihydrobrenztraubensäure erwiesen, durch Analyse und Bildung des Phosphortrihydrobrenztraubensäureanilids. Diese Bildung erklärt sich so, dass aus Tribrombrenztraubensäure und Phosphorwasserstoff zunächst Brenztraubensäure und Phosphortribromid entstanden und Phosphorwasserstoff auf die gebildete Brenztraubensäure in der bekannten Weise eingewirkt hat:



Die Hauptmenge des Oeles war ein Additionsproduct von Aether und Bromwasserstoff, welches wir in der ersten Mittheilung erwähnten; phosphorige Säure wurde auch in derselben nachgewiesen, entstanden aus Phosphortribromid und der Feuchtigkeit des Aethers.

Aachen, im September 1888.

539. Felix B. Ahrens: Ueber Dipiperidyl und Dipicolyl.

(Aus dem phyto-chemischen Laboratorium des pflanzenphysiologischen Instituts.)

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

A. Liebrecht¹⁾ ist es bekanntlich gelungen, das Nicotin in ein zwölffach hydrirtes Dipyridyl, ein Dipiperidyl überzuführen und somit einen weiteren Beweis dafür zu geben, dass das genannte Alkaloid ein Hexahydrodipyridyl ist. Da es nun nicht ohne Interesse ist, die Isomeren dieses Dipiperidyls zu kennen, so habe ich das Anderson'sche Dipyridyl²⁾ der Reduction unterworfen.

Das in bekannter Weise dargestellte γ -Dipyridyl wurde in absolutem Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alkohols erhitzt und allmählich das 3—4 fache der theoretisch nöthigen Menge Natrium eingetragen.

Nach Beendigung der Reaction wurde das Natriumalkoholat durch viel Wasser zersetzt, der Alkohol verjagt und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Aethers, Auflösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure, Filtriren und Uebersättigen mit Alkali, wurde wieder mit Aether extrahirt und die weitere Reinigung der Base in gewöhnlicher Weise durch die Nitrosoverbindung vorgenommen.

Die neue Base wurde so in farblosen Nadeln oder auch, bei sehr schnellem Verdunsten des Lösungsmittels, als undurchsichtige, weisse, amorphe Masse gewonnen, die bei 120—122° schmolz, nachdem sie schon vorher gelb und etwas zusammengesintert war. In Wasser unlöslich, löst sie sich leicht in Alkohol und Aether; sie ist mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig. An der Luft, zieht sie augenblicklich Kohlensäure an, was sich durch Feuchtwerden und Zusammenbacken des Pulvers kundgiebt. Sie konnte daher leider zur Identificirung nicht direct, sondern nur in Form ihrer Doppelsalze benutzt werden.

Das Platindoppelsalz bildet mikroskopische Krystalle, die in Wasser schwer löslich und daraus umzukrystallisiren sind. Beim Erhitzen schwärzen sie sich gegen 195°.

0.10125 Salz hinterliess beim Glühen 0.03375 Platin.

0.14975 Salz gab bei der Elementaranalyse 0.113 Kohlensäure und 0.045 Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 \cdot 2HClPtCl_4$
C	20.58	20.72 pCt.
H	3.40	3.79 »
Pt	33.33	33.60 »

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Kiel 1886.

²⁾ Weidel, Russo Mon. III, 850.

Das Golddoppelsalz bildet kleine gelbe Nadeln, die in heissem, salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich sind. Erhitzt, werden sie gegen 160° missfarbig und zersetzen sich allmählich.

0.10825 g Aurat lieferte bei der Elementaranalyse 0.093 Kohlensäure und 0.0275 Wasser oder in Procenten:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
C	23.43	23.66 pCt.
H	3.73	4.14 »

Das Dipiperidyl liefert ein aus heissem Wasser in beiderseits zugespitzten Nadeln krystallisirendes Pikrat, das sich beim Erhitzen gegen 200° bräunt, dann allmählich schwarz wird, um sich bei 257° unter Gasentwicklung völlig zu zersetzen.

Sublimat giebt mit der Lösung vom salzsaurem Dipiperidyl einen krystallinischen Niederschlag, der schwer löslich in kochendem Wasser ist, doch aus der Lösung nur schwierig wieder auskrystallisirt.

Phosphorwolframsäure giebt einen weissen, gelatinösen Niederschlag.

Ferrocyankalium ruft eine gelbgrüne Fällung hervor.

Im Anschluss hieran wurde auch eine Condensation von α -Picolin versucht. Es wurde dabei in folgender Weise verfahren:

Picolin vom Siedepunkte 128—134° wurde auf dem Wasserbade auf 80—90° erwärmt und dann durch ein T-Rohr allmählich blankes Natrium eingetragen. Das Metall löst sich langsam auf, das Picolin dabei gelbbraun färbend; es tritt deutliche Wasserstoffentwicklung ein und die Flüssigkeit nimmt allmählich eine prachtvolle, tiefblaue Farbe an. Sobald keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde, wurde wiederum Natrium eingetragen und damit so lange fortgefahren, bis die Masse ganz dick und Natrium ohne Einfluss darauf war. Dann wurde das Reactionsgefäss zertrümmert und das Product auf einer flachen Schaaale so lange feuchter Luft ausgesetzt, bis es sich zu einem hellgelben Oel und Natronlauge verflüssigt hatte. Nun wurde Wasser zugegeben, das schwere Oel von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und wiederholt mit Wasser durchgeschüttelt, um es von unverändertem Picolin möglichst zu befreien. Darauf wurde in Aether gelöst, von den nicht löslichen Schmierern die ätherische Lösung getrennt und dieser die Base durch verdünnte Salzsäure entzogen. Die durch Natron in Freiheit gesetzte Base wurde dann noch mehrere Male in derselben Weise behandelt und schliesslich ihre ätherische Lösung mit festem Kali getrocknet; eine sehr langwierige Operation, da das Dipicolyl geringe Mengen Wasser hartnäckig zurückhält. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb ein gelbliches Oel; ein Vorversuch zeigte, dass dasselbe beim Erhitzen Ammoniak entwickelte. Ein Versuch, durch Doppelsalze eine Reinigung herbeizuführen, scheiterte daran, dass dieselben nicht krystallisirt erhalten werden konnten.

Es wurde daher zunächst das Rohproduct analysirt und solches von zwei verschiedenen Darstellungen benutzt.

- I. 0.2021 Substanz lieferte 0.5634 Kohlensäure und 0.141 Wasser.
 II. 0.1344 Substanz lieferte 0.3848 Kohlensäure und 0.101 Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$
	I.	II.	
C	76.02	78.07	78.26 pCt.
H	7.7	8.3	6.5 »

Der grösste Theil des Reactionsproductes war demnach augenscheinlich das gesuchte Dimethyldipyridyl oder Dipicolyl, die relativ geringen Verunreinigungen erschwerten aber die Reindarstellung der Base sehr erheblich. Es blieb nichts anders übrig, als trotz der Zersetzung eine Reinigung durch Destillation zu versuchen. Da übrigens auch beim Erhitzen im luftverdünnten Raume Ammoniak entwickelt wurde, wurde bei gewöhnlichem Druck und zwar möglichst schnell destillirt. Auf die niederen Fractionen wurde keine Rücksicht genommen, dagegen die Fraction 270—300° einer Rectification unterworfen. Diese Fraction stellte ein dickliches, gelbliches Oel dar und liess sich ohne Zersetzung destilliren. Es wurde dabei die Hauptmenge bei 295—298° aufgefangen. Das gelbliche Destillat erstarrte zum allergrössten Theile nach kurzer Zeit zu schwach gefärbten Nadeln, die jedoch an der Luft äusserst schnell zerflossen.

Diese Fraction, die für annähernd reines Dipicolyl gehalten wurde, wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0.098 g Substanz lieferte 0.2815 Kohlensäure und 0.062 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2$
C	78.33	78.26 pCt.
H	7.02	6.5 »

Die Ausbeute an reinem Product war allerdings sehr mässig.

Jetzt waren die Doppelsalze ohne Schwierigkeit schön krystallisirt zu erhalten. Das Platindoppelsalz bildet Blättchen oder krystallinisches Pulver; es ist in reinem Wasser sehr schwer, leichter in salzsäurehaltigem löslich und löst sich leicht in concentrirter Salzsäure. Es ist sehr beständig gegen Hitze; bei 235° wird es missfarbig, verträgt jedoch, ohne tiefgreifende, sichtbare Zersetzung eine Temperatur von 275°.

- I. 0.1005 g Chloroplatinat hinterliess beim Glühen 0.0325 g Platin.
 II. 0.142 g Salz gab 0.046 g Platin.
 III. 0.1225 g Substanz lieferte bei der Verbrennung 0.11 g Kohlensäure und 0.03 g Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$
	I.	II.	III.	
C	—	—	24.4	24.29 pCt.
H	—	—	2.72	2.4 »
Pt	32.34	32.4	—	32.71 »

Das Golddoppelsalz lässt sich nur erhalten, wenn man die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure mit einer concentrirten Lösung von Goldchlorid versetzt. Es fällt dann sofort. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen tritt sogleich Reduction ein. Man krystallisirt das Salz aus concentrirter Salzsäure, worin es in der Wärme leicht löslich ist, um. Beim Erkalten krystallisirte es langsam in kleinen Wäzchen heraus, die jedoch stets durch metallisches Gold verunreinigt waren. Die Goldbestimmungen fielen daher immer zu hoch aus. Beim Erhitzen zersetzt das Salz sich bei 200—201° vollständig.

0.0915 g Aurat lieferte 0.035 g Gold.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}N_2 \cdot HCl \cdot AuCl_2$
Au	38.29	37.48 pCt.

Versetzt man wässrige Pikrinsäurelösung mit einer Lösung von salzsaurem Dipicolyl, so fällt nach kurzer Zeit ein gelbes Pikrat in kleinen, hübschen, moosähnlichen Gebilden heraus. Das Pikrat ist in heissem Wasser leicht löslich.

Quecksilberchlorid giebt mit dem Dipicolylehlorhydrat ein krystallinisches Pulver. Dasselbe löst sich leicht in kochendem Wasser und fällt beim Erkalten sofort wieder aus. Beim Erhitzen schwärzt es sich gegen 184° und sintert bei 189° zusammen.

Das salzsaure Dipicolyl giebt ferner mit Jodjodkalium ein braunes Perjodid;

mit Phosphorwolframsäure eine weisse Fällung;
mit Ferrocyankalium einen gelben Niederschlag.

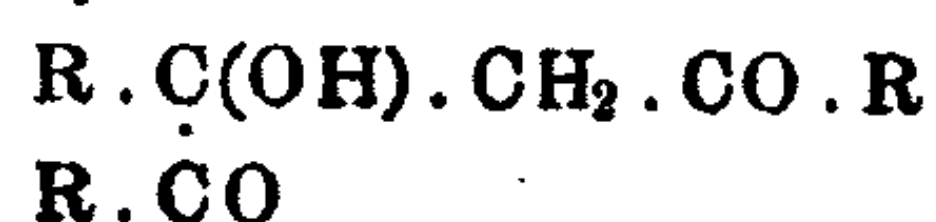
Breslau, im October 1888.

540. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Bildung von Furfuranderivaten.

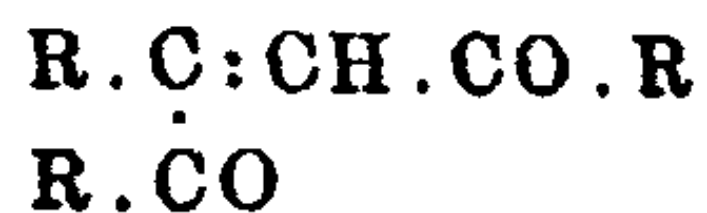
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die hydroxylirten γ -Diketone von der Formel



welche durch Aldolcondensation der α -Diketone mit fetten resp. fett-aromatischen Ketonen entstehen, sowie die daraus durch Wasserabspaltung zu erhaltenden, ungesättigten γ -Diketone von der Formel

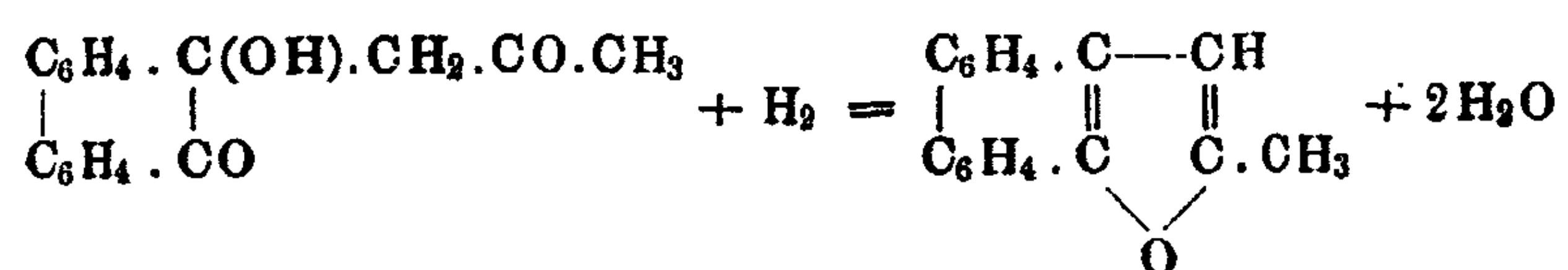


reagiren mit Reduktionsmitteln, welche zugleich wasserentziehend wirken, unter Verlust von Wasser und Sauerstoff, resp. von Sauerstoff allein. Zwei Fälle von derartigen Reactionen sind schon beobachtet worden¹⁾, ohne dass jedoch die dabei entstehenden Verbindungen weiter untersucht worden sind.

Ferner reagirt ein ungesättigtes γ -Diketon mit alkoholischer Salzsäure unter Aufnahme von 1 Molekül Salzsäure und Abspaltung von 1 Molekül Wasser²⁾.

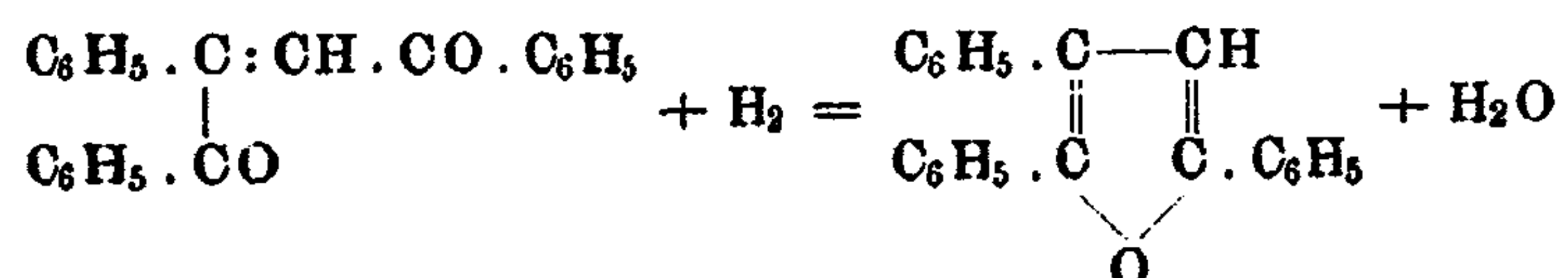
Wir glauben nun gefunden zu haben, dass in allen diesen Fällen Furfuranderivate entstehen. Es bilden sich wohl als Zwischenproducte gesättigte γ -Diketone, welche dann durch Umlagerung in die tautomere Form und Wasserabspaltung in Furfurane übergehen, wie von Paal für solche gesättigte γ -Diketone beobachtet worden ist.

Acetonphenanthrenchinon z. B. wurde von Japp und Miller (loc. cit.) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in eine Verbindung $C_{17}H_{12}O$ überführt. Letztere Verbindung möchten wir nun als Diphenylenmethylfurfuran ansprechen und die Reaction, ohne Berücksichtigung der Zwischenstufe, durch folgende Gleichung ausdrücken:



Die Ausbeute, die man nach obiger Methode erhält, ist eine sehr schlechte. Reducirt man aber Acetonphenanthrenchinon durch kurzes Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure, so erhält man das Furfuranderivat in fast quantitativer Ausbeute. Den Schmelzpunkt fanden wir zu $123 - 124^\circ$, statt wie früher angegeben zu 121° . Wie alle hier beschriebenen Furfuranderivate reagirt die Verbindung weder mit Phenylhydrazin noch mit Essigsäureanhydrid.

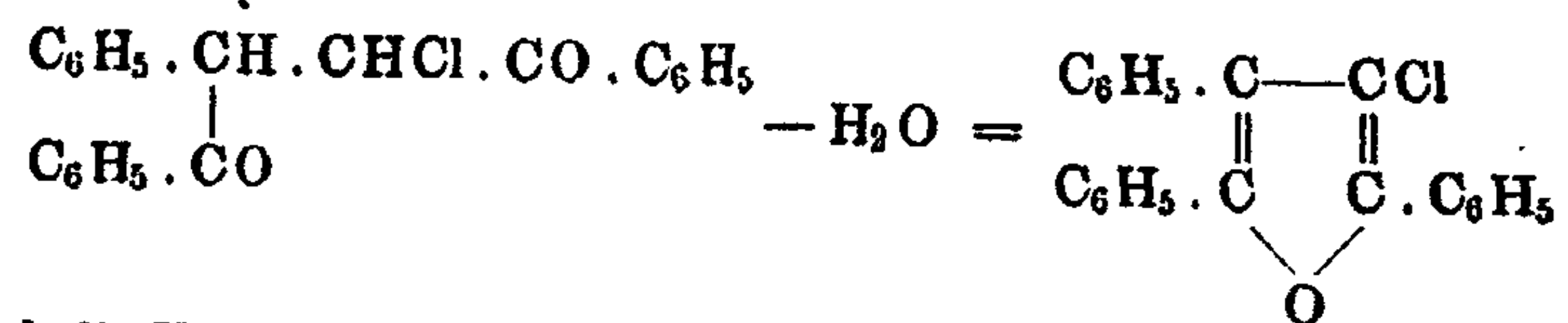
Durch Erwärmen von Anhydroacetophenonbenzil mit rauchender Jodwasserstoffsäure erhielten Japp und Burton (loc. cit.) eine bei $92 - 93^\circ$ schmelzende Verbindung, $C_{22}H_{16}O$, welche wir jetzt als Triphenylfurfuran betrachten:



¹⁾ Japp und Miller, diese Berichte XVII, 2829. Japp und Burton, Chem. Soc. Trans. 1887, 430.

²⁾ Japp und Burton, loc. cit.

Dieselben Autoren haben gefunden, dass Anhydroacetophenonbenzil durch gesättigte alkoholische Salzsäure in die Verbindung $C_{22}H_{15}ClO$ (Schmelzpunkt 115°) verwandelt wird. Es bildet sich jedenfalls hier zuerst ein additionelles Zwischenproduct, welches dann Wasser abspaltet:



und die Verbindung ist Triphenylchlorfurfuran. Das Chloratom ist sehr fest gebunden; es gelang uns aber durch längere Einwirkung von Natriumamalgam auf die kochende alkoholische Lösung, die Verbindung in das obige, bei $92-93^{\circ}$ schmelzende Triphenylfurfuran überzuführen.

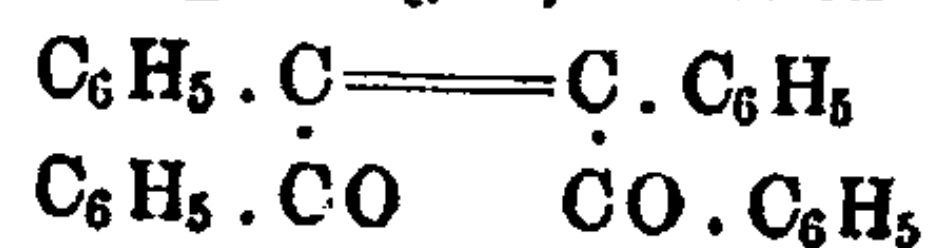
Ueber diese und ähnliche Verbindungen, mit deren Studium wir noch beschäftigt sind, werden wir an anderem Orte ausführlich berichten.

London, den 4. October 1888. Normal School of science.

**541. Francis R. Japp und Felix Klingemann:
Eine Bildungsweise des Benzamarons.**

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In der Absicht, das ungesättigte γ -Diketon



darzustellen, liessen wir schwaches, alkoholisches Kali auf ein Gemisch von Benzil und Desoxybenzoin in der Kälte einwirken. Das γ -Diketon wollten wir dann, durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure, in Tetraphenylfurfuran¹⁾ überführen (vergl. die vorige Notiz).

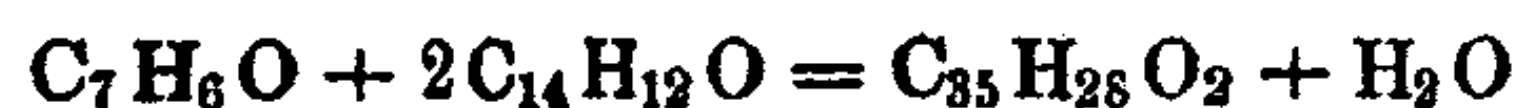
¹⁾ Wir vermuthen, dass das Tetraphenylfurfuran in dem Zinin'schen Lepiden, $C_{28}H_{20}O$, vom Schmelzpunkt 175° (Zeitschr. f. Chem. 1867, 313) bereits vorliegt.

Das Tetraphenylfurfuran wird sich jedenfalls aus einem von den Bidesylen (Knoevenagel, diese Berichte XXI, 1355) durch Wasserabspaltung leicht darstellen lassen. Vielleicht ist der stickstofffreie Körper (Schmelzpunkt 171 bis 172°), welchen Knoevenagel (l. c.) durch Erhitzen von Bidesyl mit salzsaurem Hydroxylamin erhalten hat, schon diese Verbindung.

Als wir die genannten Ingredienzien bei Luftabschluss stehen liessen, schied sich allmählich eine in feinen, weissen Nadeln krystallisierende, bei 214—215° constant schmelzende Substanz aus, die wir anfangs für das gesuchte Diketon hielten. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, in dem sie sehr schwer löslich ist, gereinigt, ergab sie aber Zahlen, welche zur Formel $C_{35}H_{28}O_2$ führten.

	Ber. für $C_{35}H_{28}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	87.50	87.41	87.51 pCt.
H	5.83	5.96	5.92 »

Bei der Bildung dieser Substanz traten immer, trotz des Luftabschlusses, beträchtliche Mengen von Benzoësäure auf; auch wurde ein Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar. Es war also denkbar, dass, ähnlich wie bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Benzil, eine Zerlegung des Benzils in Benzoësäure und Benzaldehyd stattgefunden hatte, der Benzaldehyd hätte sich dann mit Desoxybenzoïn nach der Gleichung:



condensirt.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, lösten wir 5 g Desoxybenzoïn mit dem gleichen Gewicht Benzaldehyd in kaltem Alkohol, setzten 2 g Aetzkali (in Alkohol gelöst) hinzu und liessen das Ganze gut verschlossen über Nacht stehen. Wir erhielten auf diese Art 5 g der bei 214—215° schmelzenden Verbindung, wogegen die Ausbeute aus Benzil und Desoxybenzoïn eine minimale war und die Reaction, der allmählichen Spaltung des Benzils entsprechend, sehr langsam verlief und mehrere Tage in Anspruch nahm.

Unsere Arbeit war bis zu diesem Punkt vorgeschritten, als wir aus einer Mittheilung von Knoevenagel¹⁾ ersahen, dass dieser Forscher sehr wahrscheinlich dieselbe Verbindung und zwar durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemisch von Benzoïn und Desoxybenzoïn erhalten hatte²⁾. Er stellt dafür die verdoppelte Formel, $C_{70}H_{56}O_4$, auf und erklärt die Verbindung für »wahrscheinlich identisch« mit Benzamaron, welches Zinin³⁾ erhielt, indem er eine Lösung von Desoxybenzoïn in alkoholischer Kalilauge an der Luft stehen liess. Knoevenagel giebt für seine Verbindung den Schmelzpunkt 220—221° an. Zinin fand für Benzamaron den Schmelzpunkt 225°.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1356, Anmerkung.

²⁾ Knoevenagel sagt ferner (l. c.): »Ebenso lieferte auch Benzil . . . bei Gegenwart von Desoxybenzoïn einen schön krystallisirten Körper« ohne jedoch zu erwähnen, ob dieser Körper mit dem vorigen identisch ist.

³⁾ Zeitschr. für Chemie 1871, 127.

Wir stellten deshalb das Benzamaron nach Zinin's Vorschrift dar. Die Verbindung erwies sich als identisch mit der von uns aus Benzaldehyd und Desoxybenzoïn erhaltenen und schmolz, wie diese, an unserem Thermometer bei 214—215°. Zur weiteren Identification verwandelten wir unsere Substanz nach Zinin's Methode durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge in Amarsäure und diese durch Erhitzen in das charakteristische Anhydrid.

Nach der von uns hier beschriebenen Bildungsweise aus Benzaldehyd und Desoxybenzoïn liegt zur Verdoppelung der Formel des Benzamarons kein Grund mehr vor.

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult ist in essigsaurer Lösung wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz nicht ausführbar. In Benzollösung ginge dies wohl, es steht uns aber augenblicklich ein in der Nähe des Gefrierpunktes des Benzols genügend fein graduirtes Thermometer nicht zur Verfügung.

Die widersprechenden Schmelzpunktsangaben vermögen wir nicht zu erklären. Wir haben den Schmelzpunkt an verschiedenen Präparaten und mit verschiedenen Thermometern bestimmt, aber immer annähernd gleich bei 214—215° gefunden.

London, den 4. October 1888. Normal School of Science.

842. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Einwirkung von Ammoniak auf ein ungesättigtes γ -Diketon.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Löst man Anhydroacetophenonbenzil in siedendem Alkohol auf und setzt zu der heissen Lösung alkoholisches Ammoniak zu, so scheiden sich beim Erkalten farblose, durchsichtige, gut ausgebildete Krystalle einer neuen Verbindung aus. Die Analyse eines so dargestellten Präparates führte zur Formel $C_{22}H_{17}NO$:

	Ber. für $C_{22}H_{17}NO$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.89	85.17	85.19 pCt.
H	5.47	5.85	5.94 »
N	4.50	4.65	4.69 »

Die Verbindung hat sich nach der Gleichung:



gebildet. Die Ausbeute an reiner, ausgeschiedener Substanz beträgt

70—80 pCt. von der Theorie, und ein unreines Product bleibt in den Mutterlaugen zurück.

Beim Erhitzen schmilzt die Substanz undeutlich bei 180° , um aber gleich wieder fest zu werden und dann erst bei einer höheren Temperatur nochmals zu schmelzen. Dieses Festwerden entspricht dem Uebergang in eine neue, isomere Verbindung von höherem Schmelzpunkt. Der Vorgang findet ohne Gewichtsveränderung statt. Die Verwandlung vollzieht sich auch beim Kochen mit Eisessig oder verdünnter Schwefelsäure und bei längerem Kochen mit Alkohol, obwohl die ursprüngliche Verbindung, wenn zu anhaltendes Kochen vermieden wird, sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt.

In Alkohol ist diese zweite Verbindung selbst in der Siedehitze ziemlich schwer löslich. Leichter löst sie sich in kochendem Amylalkohol oder Eisessig. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in feinen weissen Nadeln ab, welche bei 221° schmelzen.

Die Analyse zeigte, dass, wie schon erwähnt, ein Isomeres der vorigen Verbindung vorlag:

	Ber. für $C_{27}H_{17}NO$	Gefunden	
		I.	II.
C	84.89	84.86	84.89 pCt.
H	5.47	5.57	5.41 »
N	4.50	4.56	4.60 »

Durch die Veröffentlichung dieser Notiz möchten wir uns das weitere Studium der obengenannten Reaction vorbehalten.

London, den 4. October 1888. Normal School of Science.

548. H. Decker: Bemerkung zur Abhandlung von Georg Bender¹⁾.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im Septemberheft dieser Berichte erwähnt Hr. G. Bender einen Körper von der Zusammensetzung $CH_3 \cdot C : (N \cdot NH \cdot C_6H_5)CH : CH \cdot COOH$, erhalten durch Verseifen des Phenylhydrazinacetylacrylsäureäthylesters.

Indessen ist dieser Körper schon seit längerer Zeit von Hrn. L. Wolff²⁾ aus der Acetacrylsäure dargestellt und wurde vor Jahres-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2494.

²⁾ Diese Berichte XX, 426.

frist von mir analysirt. Ich sehe mich veranlasst, die Analysen und Beobachtungen, die an anderem Orte publicirt werden sollten, hier mitzutheilen.

Die Phenylhydrazinacetacrylsäure erhält man am leichtesten durch Zusammenbringen von berechneten Mengen Acetacrylsäure und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung. Nach Umkrystallisiren aus heissem Wasser stellt dieselbe glänzende citronengelbe Nadelchen dar, deren Analyse folgende Zahlen gab:

- I. 0.2267 g gaben 0.5381 g Kohlensäure und 0.1249 g Wasser.
 II. 0.2355 g » 0.5578 g » » 0.1268 g »
 III. 0.2142 g » 27 ccm Stickstoff; Barometerstand 748 mm; Temperatur 25°.

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2N_2$
	I.	II.	III.	
C	64.73	64.59	—	64.67 pCt.
H	5.89	5.98	—	5.89 »
N	—	—	13.82.	13.76 »

Die Verbindung ist in Aether und Alkohol leicht, in heissem Wasser ziemlich, in kaltem schwer löslich. Die Lösungen, besonders die alkoholische, verharzen beim Stehen. Als Säure löst sich die Verbindung in Alkalien und verdrängt aus denselben Kohlensäure. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie die von E. Fischer angegebene Farbenreaction — sie färbt sich blutroth. Beim Erhitzen auf 157° schmilzt die Substanz und entwickelt Ammoniak und Wasser. Als Condensationsproduct erhält man ein hellbraunes Oel von eigenthümlich moderartigem Geruche.

Freiburg i./Br., den 3. October 1888.

544. L. v. Udránszky und E. Baumann: Ueber die Identität des Putrescins und des Tetramethyldiamins.

(Eingegangen am 2. October.)

Vor Kurzem berichteten wir über das Vorkommen von mehreren Diaminen der Fettreihe in dem Harn eines an Cystinurie leidenden Mannes. Von zwei der gefundenen Diamine liess sich der Nachweis der Identität mit dem Pentamethyldiamin und dem Tetramethyldiamin, welche auf synthetischem Wege nach dem Verfahren Ladenburg's dargestellt waren, führen ¹⁾. Durch das Entgegenkommen des

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2744.

Hrn. Prof. Brieger wurde uns auch eine Vergleichung des von Brieger bei Fäulnisprocessen dargestellten Pentamethyldiamins (Cadaverins), dessen Identität mit dem synthetisch gewonnenen Pentamethyldiamin schon von Ladenburg nachgewiesen worden war, mit der von uns aus dem Harn gewonnenen Base durchzuführen ermöglicht, wobei eine vollkommene Uebereinstimmung der Eigenschaften der künstlich dargestellten und der bei der Fäulnis gebildeten Base mit dem aus dem Harn gewonnenen Körper festgestellt wurde.

Wir verdanken neuerdings Hr. Prof. Brieger, welcher uns die Ansicht aussprach, dass das von ihm entdeckte Putrescin¹⁾ wohl identisch mit der von uns aus dem Harn und dem Darminhalt dargestellten Base sein dürfte, eine Quantität von mehreren Gramm dieser kostbaren Substanz.

Durch die Darstellung der Dibenzoylverbindung des Putrescins in der früher von uns beschriebenen Weise (loc. cit.) konnte ohne Weiteres der sichere Nachweis geführt werden, dass die Vermuthung von Hr. Prof. Brieger richtig war, d. h., dass das Putrescin mit dem Tetramethyldiamin Ladenburg's, und der von uns aus dem Harn und den Faeces dargestellten Base durchaus identisch ist.

Zu unseren Versuchen dienten 0.723 g der Brieger'schen Base. Diese wurden in 300 ccm Wasser gelöst mit 15 ccm Benzoylchlorid und 120 ccm Natronlauge von 10 pCt. bis zum Verschwinden des Geruchs von Benzoylchlorid geschüttelt. Die hierbei ausgeschiedene Krystallmasse wurde abfiltrirt, in heissem Alkohol gelöst und durch Zusatz von viel Wasser wieder gefällt. Der wieder abfiltrirte Niederschlag, welcher aus glänzenden Blättchen bestand, wurde zur weiteren Reinigung in möglichst wenig heissem Weingeist gelöst und aus dieser Lösung durch viel Aether gefällt.

Die so gewonnene Substanz stellte seidenglänzende Blättchen dar, deren Gewicht 1.5867 g betrug. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 175°. Die Krystalle sind in Wasser unlöslich und fast unlöslich in Aether. Weingeist löst die Substanz schwer in der Kälte, leicht beim Erwärmen. Beim Erhitzen sublimirt die Benzoylverbindung unzersetzt.

Die Analyse ergab die von dem Dibenzoyltetramethyldiamin geforderten Werthe:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_4H_8(NHCO_2C_6H_5)_2$		I.	II.	III.
C ₁₈	216	72.97	72.39	72.72	— pCt.
H ₂₀	20	6.76	6.81	6.66	— „
N ₂	28	9.46	—	—	9.45 „
O ₂	32	10.81	—	—	— „
	296	100.00			

¹⁾ L. Brieger, Ptomaine, Berlin 1885 und 1886, I, S. 43; III, S. 101.

Die Vergleichung der Benzoylverbindungen von künstlichem Tetramethyldiamin, von der aus den Ausscheidungsproducten der öfters genannten Person gewonnenen Base und von Brieger's Putrescin ergab, dass alle drei Präparate eine und dieselbe Substanz darstellen. Dabei wollen wir noch bemerken, dass der Schmelzpunkt der früher beschriebenen Benzoylverbindung des Tetramethyldiamins nach unseren neueren Beobachtungen an wiederholt gereinigten Präparaten bei 175—176° liegt, während er früher bei 176—177° beobachtet worden ist.

Aus den Mutterlaugen der Krystallisation der Benzoylverbindungen des Putrescins konnten noch geringe Mengen derselben Substanz gewonnen werden, durch welchen Umstand die Reinheit der von Brieger dargestellten Base bestätigt wird.

Im Uebrigen zeigt auch das Putrescin selbst, nach den Angaben Brieger's, die grösste Aehnlichkeit bzw. Uebereinstimmung in seinen Eigenschaften mit dem Tetramethyldiamin.

Brieger¹⁾ fand den Siedepunkt des Putrescins bei 156—157°, während das Tetramethyldiamin nach Ladenburg bei 158—160° siedet²⁾.

Brieger beobachtete, dass das Putrescin bei gewöhnlicher Temperatur zu einer blättrigen Krystallmasse eretarrt, Ladenburg ermittelte den Schmelzpunkt der Krystalle des Tetramethyldiamins bei 23—24°. Wir beobachteten, dass die Krystalle des Putrescins, welche beim Umgiessen der flüssigen Base sich gebildet hatten, bei 24° wieder schmolzen.

Die freie Base raucht an der Luft und besitzt einen charakteristischen Geruch, welcher von dem des Pentamethyldiamins kaum verschieden ist.

Die Ausbeute bei der Darstellung der Dibenzoylverbindung aus 0.723 g der Base betrug 1.5867 g der benzoylirten Base nach zweimaligem Umkrystallisiren der letzteren.

Die theoretische Ausbeute würde 2.430 g der benzoylirten Base ausmachen. Erwägt man, dass bei der Lösung der Benzoylverbindung in Weingeist und Wiederfällung dieser Lösung durch Wasser, sowie beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol-Aether merkliche Verluste gar nicht zu vermeiden waren, so erhellt, dass die Abscheidung der Benzoylverbindung des Diamins aus einer 0.2procentigen Lösung der Base eine nahezu vollständige gewesen sein muss.

In diesem Verhalten beruht, wie wir in unserer letzten Abhandlung »das Benzoylchlorid als Reagens« hervorgehoben haben, der Unterschied derjenigen Diamine, in welchen die Amidgruppen an zwe

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XIX, 781.

verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind, von dem Guanidin, Kreatin, Kreatinin und verwandten Körpern. Die letzteren geben beim Schütteln concentrirter Lösungen mit Benzoylchlorid und Natronlauge auch in Wasser unlösliche Benzoylverbindungen, namentlich wenn bei der Reaction eine merkliche Erwärmung eintritt. Allein aus stark verdünnten Lösungen von Guanidin, Kreatinin und Kreatin¹⁾, welche weniger als je $\frac{1}{2}$ pCt. der Basen enthalten, werden bei gleicher Behandlung keine Benzoylverbindungen mehr abgeschieden. Concentrirte Harnstofflösungen geben beim Schütteln mit Natronlauge und Benzoylchlorid Abscheidungen von Benzoylharnstoff. Aber schon 2procentige Lösungen zeigen dieses Verhalten nicht mehr.

Diese Thatsachen erklären auch die von uns oft gemachte Beobachtung, dass man bei der Behandlung von Harn mit Benzoylchlorid und Natronlauge in der von uns beschriebenen Weise keine Spur von Benzoylverbindungen des Kreatinins oder des Harnstoffs erhält.

Freiburg i./B., Universitätslaboratorium, im October 1888.

545. Carl Gelzer: Ueber Derivate des *p*-Amidoisobutylbenzols.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Das acetylrte Amidoisobutylbenzol nitrirt sich mit concentrirter Salpetersäure, wie ich unlängst mitgetheilt habe²⁾, in Ortholage zur Acetamidgruppe. Ganz dasselbe Verhalten zeigt bekanntlich auch das *p*-Acettoluid.

Es hatte Interesse zu ermitteln, ob nicht auch andere Substitutionsprocesse übereinstimmend unter Bildung gleichartig constituirter Körper vor sich gehen.

Zuerst die Ueberführung des *p*-Acetamidisobutylbenzols in

p-Acetamidobromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_3Br(NHC_2H_3O)$.

Ich setzte zur fein gepulverten, in Wasser suspendirten Acetylverbindung unter tüchtigem Schütteln nach und nach die gleichmoleculare Menge Brom. Das Pulver ballte sich zu derben, röthlichen

¹⁾ In unserer Mittheilung, diese Berichte, S. 2751, fehlen in Folge eines Uebersehens im Schlusssatze die Worte »aus stark verdünnten Lösungen«, was wir hierdurch berichtigen wollen. Denn so wie jener Satz (l. c.) lautet, enthält er eine Unrichtigkeit.

²⁾ Diese Berichte XX, 3253.

Knollen zusammen, welche zerdrückt, scharf abgepresst und aus warmem Alkohol oder Benzol krystallisirt und umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt des reinen Präparats 153°. Analysenergebniss nach Erwartung:

Ber. für obige Formel	Gefunden
Brom 29.63	29.95 pCt.

Das Acetamidobromisobutylbenzol krystallisirt aus warmem, verdünntem Weingeist und aus Benzol in grossen, weissen, silberglänzenden Schuppen bis Blättern. In Alkohol, warmem Benzol, in Aether und Schwefelkohlenstoff ist es leicht, in Chloroform sehr leicht löslich. Von kaltem Wasser wird es so gut wie nicht und auch von kochendem Wasser nur in geringer Menge gelöst.

Die Ausbeute an reiner Bromacetylverbindung betrug auf 60 g Acetamidoisobutylbenzol 71 g, d. s. 83.5 pCt. der theoretischen Menge.

Aus der Acetylbromverbindung stellte ich das

Amidobromisobutylbenzol, $C_{10}H_{12}Br.NH_2$,

durch 10—16 stündiges Kochen mit Schwefelsäure vom Vol.-Gew. 1.19 dar. Zeitweise Erneuerung der Schwefelsäure, etwa nach 5—6 Stunden, erwies sich als zweckdienlich und förderte die Lösung. Auf Zusatz von Natronlauge zur beinahe vollständig gewordenen, zuvor filtrirten hellgelbbraunen Lösung schied sich ein gelbbraunes, aromatisch riechendes, schweres Oel aus, welches mit Aether ausgezogen, mit Chlorcalcium entwässert und dann vom Aether wieder befreit wurde. Das Oel siedete bei 264—265° (Barometerstand 710 mm. Quecksilberfaden ganz im Dampf. Siedepunkt der Benzoësäure unter gleichen Umständen 249°) unter Bildung citronengelber Dämpfe, und war auch nach der Verflüssigung ebenso gefärbt. Wiederholte Versuche ergaben übrigens, dass die Destillation der gebromten Verbindung zweckmässig in einem Wasserstoffatom oder im luftverdünnten Raum vorgenommen wird, weil sonst eine beinahe augenblickliche Zersetzung eintreten kann, wobei alles Oel in eine dunkle, graphitartig aussehende Masse übergeht, während das Thermometer um nahezu 100° steigt.

Analysenergebniss mit frisch im Vacuum destillirter Substanz:

Ber. für $C_{10}H_{14}BrN$	Gefunden
Kohlenstoff 52.63	52.26 pCt.
Wasserstoff 6.14	6.14 »

Das Amidobromisobutylbenzol geht mit Wasserdampf relativ leicht und nur schwach gelbstichig über. Es löst sich nicht in Wasser, wohl aber schon in der Kälte leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkel. Mit Säuren bildet die Amidobrombase krystallisirende Salze.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{13}Br \cdot NH_2 \cdot HCl$.

Dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine benzolische Lösung des Amidobromisobutylbenzols. Ich erhielt weisse, verflzte Nadelchen, welche sich aus vielem warmen Benzol umkrystallisiren liessen.

Analysenergebnisse mit exsiccatorgetrockenem Salz:

Ber. für obiges Salz	Gefunden
Chlor 13.42	13.57 pCt.

Das salzsaure Salz wird von Wasser ohne Zersetzung und leicht aufgenommen. In Alkohol und in warmem Benzol löst es sich reichlich, fast gar nicht in Aether.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{12}Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Die Lösung der Amidobrombase in kaltem Alkohol wurde mit salzsäurehaltigem Platinchlorid versetzt. Nach einigem Stehen schied sich ein Platindoppelsalz in feinen hellgelben Nadeln aus.

Untersucht exsiccatorgetrockene Substanz:

Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin 22.42	22.24 pCt.

Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser nur spärlich, in Alkohol reichlich löslich, in Aether unlöslich. Kochendes Wasser wirkt zersetzend.

Operirt man wie vorhin, aber mit chlorwasserstofffreiem Platinchlorid, so entsteht nach kurzer Zeit eine anders beschaffene Ausscheidung, nämlich eine lichter gelbe und blättrig-krystallinische Platinverbindung, welche sich an der Luft und selbst im Exsiccator alsbald gelbgrün färbt.

Der Metallgehalt des exsiccatorgetrocknen Körpers spricht für die Formel $(C_{10}H_{12}Br \cdot NH_2)_2PtCl_4$.

Berechnet	Gefunden
Platin 24.54	24.65 pCt.

Die Platinverbindung wird von Alkohol in der Kälte nur wenig gelöst und beim Erwärmen unter Braunfärbung zersetzt.

Pikrinsaures Salz, $C_{10}H_{14}BrN \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte benzolische Lösungen der Base und von Pikrinsäure lieferten sofort einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher aus vielem warmem Benzol, nach Zugabe von Petroläther, in feinen, gelben Spiessen anschoss.

Untersucht exsiccatorgetrockene Substanz:

Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure 50.10	49.98 pCt.

Die Pikrinsäureverbindung löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser und ebenso in kaltem Alkohol und Aether. Kaltes Benzol wirkt wenig, warmes nur mässig lösend.

Es kam nun darauf an, die Amidobrombase in ein

Monobromisobutylbenzol, $C_6H_4(C_4H_9)Br$,

und dann in eine Brombenzoësäure, also in Substanz von bekannter Constitution überzuführen, um dadurch Aufschluss über die Stellung des Broms im Bromkohlenwasserstoff und zugleich auch in jener Base zu erhalten.

Leitet man in die kalte, alkoholische Lösung des Amidobromisobutylbenzols Salpétrigsäuredämpfe (dargestellt aus Salpetersäure und weissem Arsenik), so findet nur geringe Erwärmung statt, aber die anfänglich hellgelbbraune Farbe geht rasch ins Tiefrothe über. Ich brachte nun die Flüssigkeit aufs Wasserbad; sie schied bald und fast momentan einen gelben, pulverigen Körper aus, welcher sich später unter beträchtlicher Temperaturerhöhung und heftiger Stickstoffentwicklung wieder löste. Nachdem alle Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die Lösung abgekühlt und mit überschüssigem Wasser versetzt. Das durch dieses ausgefällte tiefrothe Oel habe ich unter Benutzung von Aether gesondert und dann destillirt, wobei es, bis an einen geringen harzartigen Rückstand constant siedend, mit gelben Dämpfen und auch nach der Verflüssigung gelb gefärbt übergang. Mit Wasserdampf liess sich das Oel unschwer destilliren, aber es wurde auch so nicht ganz farblos erhalten.

Analysenergebniss mit frisch destillirter Substanz:

Ber. für $C_{10}H_{13}Br$	Gefunden
Brom 37.56	37.69 pCt.

Das Bromisobutylbenzol bildet ein specifisch schweres, schwach gelbliches, öliges Liquidum von aromatischem Geruch. Siedepunkt $231-232^\circ$ (Barometerstand 710 mm; Quecksilberfaden ganz im Dampf. *p*-Amidoisobutylbenzol siedete unter identischen Umständen bei 234°). In einer Eis-Kochsalzmischung erstarrte das Bromisobutylbenzol nicht. Es ist in Wasser gar nicht, in Alkohol, Aether oder Benzol aber leicht löslich.

Ich erhielt aus 7.6 g Amidobromisobutylbenzol 5.2 g reine Bromverbindung gleich 73.2 pCt. der möglichen Menge.

Monobrombenzoësäure, $C_6H_4Br.CO_2H$.

Versuche, um das in Eisessig aufgenommene Bromisobutylbenzol durch Chromsäure in eine Brombenzoësäure überzuführen, sind missglückt. Ein Theil des Bromkohlenwasserstoffs wurde vollständig zerstört, ein anderer Theil blieb unverändert.

Genau dasselbe Resultat brachte die Oxydation der Bromverbindung mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Dagegen waren die Versuche mit verdünnter Salpetersäure von Erfolg begleitet.

Ich nahm für die Oxydation des *p*-Bromisobutylbenzols, zuerst nach dem Verfahren von Pahl¹⁾, Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.12 und erhitzte 12 Stunden auf 200—210°. Doch war das Bromisobutylbenzol noch unverändert. Beim Gebrauch einer Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.15 und 6stündigem Erhitzen auf 235—240° enthielt das Versuchsrohr neben vieler noch intakter Bromverbindung auch einen gelblichweissen, flockigen Körper. Bedeutender Druck im Rohr. Der Rohrinhalt wurde nach einander mit Wasser, mit überschüssiger Natronlauge vermischt und vom Bromkohlenwasserstoff durch Aether befreit, dann mit Salzsäure übersättigt und neuerdings ausgeäthert. Der Aether liess eine gelblichweisse, anscheinend amorphe Substanz zurück, welche sich jedoch unschwer zu feinen, weissen Nadelchen sublimiren liess.

m-Brombenzoësäure war vorauszusetzen. Ihr nur wenig lösliches Baryumsalz ist für Reinigungszwecke besonders geeignet. In der That bildete meine Säure eine schwer lösliche Baryumverbindung (dargestellt mit intermediär vorbereitetem Ammoniumsalz), welche aus vielem kochenden Wasser in sternförmig gruppirtten weissen Nadelchen krystallisirte. Schmelzpunkt der daraus abgeschiedenen Säure 154.5°, während die *m*-Brombenzoësäure bei 155° schmelzen soll. Auch die übrigen Eigenschaften stimmten genügend.

Bromgehalt entsprechend demjenigen für einfach gebromte Benzoësäure.

Ber. für C ₇ H ₅ BrO ₂	Gefunden
•Brom 39.80	40.01 pCt.

Das Reductionsproduct des Nitro-*p*-amidoisobutylbenzols ist, nach schon gemachten Mittheilungen, ein Diamin der Orthoreihe. Hiernach stehen die Nitro- und Isobutylgruppe der Nitrobase zu einander in Metastellung, und musste somit bei Wegnahme des Amids gegen Wasserstoff das

m-Nitroisobutylbenzol, (C₄H₉)C₆H₄(NO₂),

und bei dessen Oxydation *m*-Nitrobenzoësäure erhalten werden.

Die alkoholische, gelbrothe Lösung des Amidonitroisobutylbenzols blasst durch eingeleitete salpetrige Säure nach kurzer Zeit fast augenblicklich bedeutend ab, scheidet zugleich reichlich einen gelben, pulverig-krystallinischen Körper aus, welcher aber unter starker Er-

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1233.

wärmung des Alkohols und stromweiser Entwicklung von Stickstoff bald wieder verschwindet. Ich unterbrach die Behandlung mit salpetriger Säure, sobald Wasser aus einer Probe der alkoholischen Lösung keinen festen Körper mehr ausfällte (noch unverändertes Amidonitroisobutylbenzol) und erhitze hierauf am Rückflusskühler, bis alle Gasentwicklung aufhörte. Reichlich zur alkoholischen Lösung gesetztes Wasser schied jetzt ein schweres, braunrothes, penetrant riechendes Oel aus, welches mittelst Aether gesondert und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurde. Doch geht die Verflüchtigung nur langsam vor sich und wird das Oel besser im Vacuum destillirt.

Kochpunkt nahezu constant. Destillationsrückstand unbedeutend. Analysenergebniss nach Erwartung:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	67.04	66.77 pCt.
Wasserstoff	7.26	6.98 »

Das frisch destillirte Nitroisobutylbenzol bildet ein hellgelbrothes, mit der Zeit tiefrothwerdendes Oel. Geruch penetrant aromatisch. In einer Eis-Kochsalzmischung blieb der Nitrokörper flüssig. Sein Siedepunkt wurde zu 250—252° bestimmt. (Thermometernormalstand; Barometerstand 704 mm Siedepunkt der Benzoësäure c. p. 249°).

Ich erhielt auf 125 g Amidonitroisobutylbenzol statt 107 g nur 85 g des Nitrokohlenwasserstoffes, oder 79.4 pCt. der berechneten Menge.

Behufs Feststellung seiner näheren Constitution, durch Ueberführung in eine

Nitrobenzoësäure, $C_6H_4NO_2 \cdot COOH$,

wurde das Nitroisobutylbenzol mit überschüssiger Salpetersäure, Vol.-Gew. 1.12, vier Stunden auf 200° erhitzt. Starker Druck im Versuchsröhr. Dasselbe enthielt nur noch wenig Oel, aber reichlich krystallinische, lichtgelbe Flocken. Weiteres Verfahren gemäss demjenigen bei vorhin mitgetheilte Reindarstellung der *m*-Brombenzoësäure.

Die noch rohe Nitrosäure, ein hellrothgelber krystallinischer Körper, konnte zu lichtgelben Nadeln sublimirt werden. Sie krystallisirte dann aus heissem Wasser in beinahe weissen Nadelchen bis Blättern und schmolz constant bei 141°. Dies ist der Schmelzpunkt der *m*-Nitrobenzoësäure.

Auch die wohl fast zum Ueberfluss ausgeführte Elementaranalyse bewies das Vorliegen einer Mononitrobenzoësäure:

	Ber. für $C_7H_5NO_4$	Gefunden
Kohlenstoff	50.29	50.06 pCt.
Wasserstoff	3.00	3.09 »

Nach diesen Daten hatte ich Metanitrobenzoësäure in Händen und damit einen neuen Beweis, dass in Betrachtkommendes Nitroisobutylbenzol den Körpern der Metareihe angehört.

Hier gelegentlich einige Worte über das

Nitroisobutylphenol, $(C_4H_9)C_6H_3(NO_2)(OH)$.

Beim rückfliessenden Kochen des Amidonitroisobutylbenzols mit verdünnter Kalilauge entwich bald Ammoniak; doch geht die Entwicklung langsam vor sich und hört erst nach ca. 10 Stunden auf.

Die erkaltende Flüssigkeit setzte einen feinpulverigen, gelben Körper, vermuthlich Isobutylphenol-Kalium, ab. Ich habe jedoch ohne Weiteres überschüssige Salzsäure zugegeben und mit Aether extrahirt. Der rothe, zunächst ölige Rückstand aus Aether ging erst nach 3—4 Stunden in eine strahlig-krystallinische, noch halb schmierige Masse über. Sie liess sich fast ohne Zersetzung destilliren. Das Destillat krystallisirte aus seiner Lösung in wenig Alkohol beim Eindunsten in gelbrothen bis hellrothen, aber von dunkler öliger Substanz noch verunreinigten Nadeln. Durch Lagern auf unglasirten Porzellanplatten konnten die öligen Theile entfernt werden und ich erhielt eine gelbrothe, trockne, aber sehr hygroskopische Krystallmasse.

Zwei Analysen von solchem Präparat stimmten, vermuthlich wegen dessen Hygroskopicität, nur annähernd auf das erwartete Nitroisobutylphenol.

	Berechnet für $C_{10}H_{13}NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	61.55	61.91	61.29 pCt.
Wasserstoff	6.66	7.61	7.64 »

Das Nitroisobutylphenol schmilzt bei 95° und destillirt bei 289 bis 290° (Quecksilberfaden ganz im Dampf, Barometerstand 711 mm) so gut wie unzersetzt über.

Es ist nur in heissem Wasser reichlich löslich, löst sich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther auch in der Kälte leicht. Durch Lauge wird es gleichfalls leicht gelöst.

m-Amidoisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_4(NH_2)$.

Dargestellt aus dem *m*-Nitroisobutylbenzol mit Zinnsalz und Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Es findet leicht farblose Lösung statt. Das Zinn wurde durch Zink verdrängt und die Metabase, nach Zusatz von überschüssigem Aetznatron, mittelst Aether gesondert. So erhalten, noch roh, bildete sie ein röthlich gelbes Oel, welches bei 229° (Thermometernormalstand; Barometerstand 708 mm) unzersetzt, constant und fast ohne Rückstand destillirte. Dampf und Destillat waren schwach gelb gefärbt. Bei der schliesslichen Destillation

mit Wasserdampf ging die Metabase ziemlich leicht und mit nur geringem Gelbstich über.

Die Verbrennung stimmte auf obige Formel:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.54	80.49 pCt.
Wasserstoff	10.07	9.59 „

Das soeben destillierte *m*-Amidoisobutylbenzol ist beinahe farblos, aber beim Aufbewahren färbt es sich dunkel. Geruch ähnlich demjenigen des *p*-Amidoisobutylbenzols, doch unterscheidbar. In Wasser löst sich die Metabase nur sehr wenig, in Alkohol, Aether und Benzol leicht.

Roths Lakmuspapier bläut sich nicht mit der Metabase. Durch Chlorkalklösung wird die in Wasser suspendirte Base mit hellvioletter Farbe aufgenommen. Kaliumbichromat und Schwefelsäure erzeugen eine schön rothviolette, doch bald braun werdende Lösung.

Salzsaures *m*-Amidoisobutylbenzol, $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$.

Bereitet durch Eindampfen einer salzsauren Lösung der Metabase auf dem Wasserbade. Schwach röthlich gefärbtes krystallinisches Pulver. Krystallisirt aus viel warmem Benzol in weissen Blättchen.

Chlorgehalt obiger Formel entsprechend:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	19.14	19.19 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich leicht in Wasser, reichlich namentlich im warmen Alkohol, spärlich in Benzol.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Vermischte alkoholische Lösungen der Base und von salzsäurehaltigem Platinchlorid scheiden nur bei etwelcher Concentration schön glänzende, hellgelbe Blättchen aus.

Metallgehalt des exsiccatorrocknen Salzes:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Platin	27.49	27.39 pCt.

Löst sich reichlich in kochendem Wasser, in kaltem wenig; desgleichen in Alkohol und so gut wie nicht in Benzol und in Aether.

Oxalsaures Salz, $C_{10}H_{15}N \cdot C_2H_2O_4$.

Dargestellt mit alkoholischen Lösungen der Base und von Oxalsäure. Reichliche, weisse krystallinische Ausscheidung. Krystallisirt aus warmem Wasser oder verdünntem Alkohol in grossen, weissen Blättern.

Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt des exsiccatorrocknen Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	60.25	60.28 pCt.
Wasserstoff	7.11	6.97 »

Löslichkeit des Oxalats in Wasser und Weingeist bei Siedhitze viel grösser als in der Kälte.

m-Acetamidoisobutylbenzol, $C_{10}H_{13}.NHC_2H_3O$.

Die Metabase und Essigsäureanhydrid reagiren unter starker Erwärmung. Durch Wasserbadtemperatur wurde die Einwirkung vollständig gemacht.

Die neue Acetylverbindung gestand beim Erkalten zu einer weissen blätterigen Krystallmasse, welche aus kochendem Wasser in silberweissen, glänzenden Blättern vom constanten Schmelzpunkt 101° anschoss.

Analyse schwefelsäuretrockner Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.39	75.29 pCt.
Wasserstoff	8.90	9.18 »

Das acetylrte Amidoisobutylbenzol wird auch von kochendem Wasser nicht gerade reichlich aufgenommen, löst sich aber schon in der Kälte leicht in Alkohol, Aether und namentlich in Benzol.

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

546. Carl Gelzer: Ueber Derivate des *p*-Amidoisobutylbenzols. II.

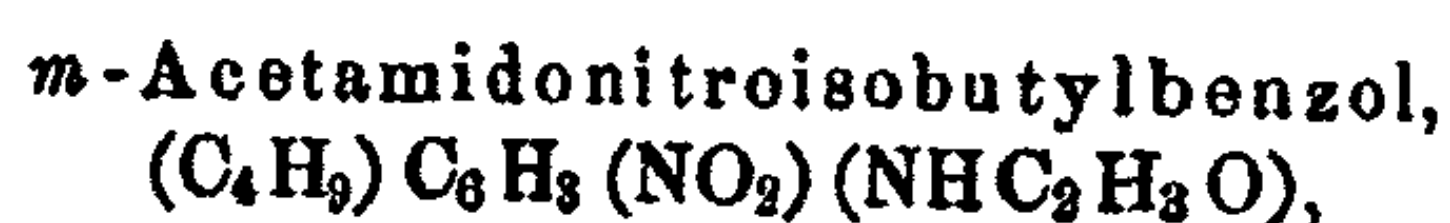
(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

In der vorhergehenden Mittheilung habe ich unter anderem der Ueberführung des *p*-Amidoisobutylbenzols schliesslich in die isomere Metabase gedacht und einige Abkömmlinge derselben, so die Acetylverbindung besprochen.

Beim Nitriren des Metaacetylolids scheint die Nitrogruppe den zwischen der Methyl- und Acetamidgruppe befindlichen Wasserstoff zu ersetzen und also zu beiden Gruppen in Ortholage zu treten¹⁾.

¹⁾ Beilstein's Lehrbuch, II. Aufl., 328.

Conforme Substituentenstellung musste wohl auch für das un-
schwer erhältliche



angenommen werden.

Die Acetylverbindung der *m*-Base wurde genau ebenso nitriert wie früher diejenige der *p*-Base und verlief die Reaction auch in gleicher Weise.

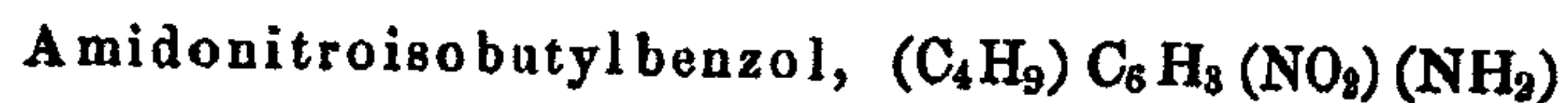
Beim Vermischen der sauren Flüssigkeit mit Eiswasser schieden sich reichlich hellgelbe Flocken aus, welche gewaschen, und durch Krystallisation aus verdünntem warmem Weingeist in Form feiner gelber Nadelchen vom Schmelzpunkt 105.5° erhalten wurden.

Die Analyse stimmte auf obige Formel:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61.02	61.10 pCt.
Wasserstoff	6.78	6.79 »

Der Acetamidonitrokörper löst sich leicht in Weingeist, Benzol und Aether, dagegen in Wasser auch bei Siedhitze nur sehr wenig.

Durch Aetzkali wird er in seiner alkoholischen Lösung leicht in



übergeführt.

Auf Zusatz des Aetzkalis (berechnete Menge alkoholischer Lauge) färbt sich die gelbe Lösung sofort tief braunroth. Sie wurde behufs völliger Durchführung der Reaction ca. 30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann mit überschüssigem Wasser vermischt. Reichliche Ausscheidung rothgelber Krystallblätter. Ich erhielt sie durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist von hellgelber Farbe mit dem constanten Schmelzpunkt 124°.

Analysenergebniss nach Erwartung:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61.85	61.55 pCt.
Wasserstoff	7.23	7.12 »

Löslichkeit des Metaamidonitroisobutylbenzols in Wasser bei Siedhitze reichlich, in der Kälte sehr gering. Weingeist, Aether oder Benzol lösen es leicht.

Gleich dem Paraamidonitroisobutylbenzol ist auch der isomere Metaamidokörper eine nur schwache Base; seine Salze sind ebenfalls leicht löslich, krystallisiren nur schwer und wurden deshalb nicht weiter untersucht.

Warme concentrirte Salzsäure und Zinnsalz führen das Amido-
nitroisobutylbenzol in ein:

β -Diamidoisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_3(NH_2)_2$ ¹⁾

über. Doch schied sich auch unerquickliche dunkle Substanz aus. Die wenig gefärbte Lösung wurde entzint (mittels Zink), alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der Aether liess eine gelblichrothe, stellenweise rosafarbene, strahlige Masse zurück, welche bei Luftzutritt rasch dunkelte. Sie wird von Wasser, Alkohol, Aether und Benzol reichlich bis leicht gelöst, oxydirt sich aber in diesen Lösungsmitteln.

Die concentrirte alkoholische Lösung liefert farblose, übrigens an der Luft sich bald färbende Blätter vom Schmelzpunkt 109°. Beständigeres noch gleich schmelzendes Präparat kann, wie spätere Versuche ergaben, un schwer durch Sublimation erhalten werden.

Die Darstellung der β -Diamidobase ist der vielen Durchgangsverbindungen wegen mühsam und die Ausbeute überdiess spärlich.

Auf eine Analyse des neuen Diamidoisobutylbenzols wurde verzichtet, da seine Zusammensetzung aus derjenigen der

Oxalsäureverbindung, $[(C_4H_9)C_6H_3(NH_2)_2]_2C_2H_2O_4$

und anderer Derivate mit Sicherheit folgt.

Vereinigte, concentrirte, warme Lösungen der β -Base und von Oxalsäure setzen beim Erkalten reichlich weisse, verflachte und fächerartig vereinigte Nadeln ab.

Analysenergebniss mit exsiccatorrockener Substanz:

	Berechnet für $C_{22}H_{34}N_4O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	63.16	62.95 pCt.
Wasserstoff	8.14	8.11 »

Löslichkeit des Oxalats namentlich in siedendem Wasser gross, in kaltem, absolutem Alkohol ziemlich gering, in heissem beträchtlich, aber in Aether so zu sagen null.

Mit Orthodiketonen reagirt das β -Diamidoisobutylbenzol wie ein Orthodiamin:



Die alkoholische Lösung des β -Diamins scheidet auf Zusatz einer Eisessiglösung des Phenanthrenchinons warzig gruppirte, grüngelbe Nadelchen ab. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem,

¹⁾ β -Diamidoisobutylbenzol geheissen zum Unterschied vom früher besprochenen Diamidoisobutylbenzol.

heissem Weingeist erhielt ich nur noch lichtgelbe Warzen aus solchen Krystallen, welche in Schnüren auf der Mutterlauge ruhten oder an den Gefässwandungen hafteten.

Die neue Verbindung sintert von 123° an, schmilzt aber auf einmal bei 144°. Dem früher beschriebenen Phenanthroisobutylphenazin kommt der nur wenig höhere Schmelzpunkt 146° zu, aber es krystallisiert nie in der eben mitgetheilten, ganz charakteristischen Weise.

Nach Analysenergebniss war übrigens ein gleich zusammengesetzter Körper entstanden:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Kohlenstoff	85.71	85.38	85.33 pCt.
Wasserstoff	5.95	5.65	6.32 »

Das β -Phenanthroisobutylphenazin wird von kochendem Wasser nur spärlich, dagegen von warmem Alkohol, von Aether oder Benzol leicht aufgenommen.

In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit braunrother, in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv scharlachrother Farbe. Letztere Reaction ist sehr empfindlich und tritt schon durch Spuren ein.

Wasser scheidet aus den sauren Lösungen das unveränderte Phenazin aus. Schmelzpunkt wie zuvor 144°.



Vermischte Lösungen des β -Diamidoisobutylbenzols und Benzils in Alkohol, bezw. in Eisessig, secernieren braungelbe, verfilzte Nadelchen. Durch wiederholte Krystallisation wurden lichtgelbe, sehr kleine Prismen erhalten. Sie schmelzen constant bei 96° oder um 48° niedriger als das früher besprochene Benziloisobutylphenazin.

Die Analyse stimmte auf überstehende Formel:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	85.21	85.10 pCt.
Wasserstoff	6.51	6.19 »

Das β -Benziloisobutylphenazin löst sich in kaltem Alkohol wenig, in kochendem relativ reichlich und leicht in Aether und Benzol.

Durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure wird es aufgenommen, aber durch reichlich zugesetztes Wasser in weissen Flocken vom Schmelzpunkt 96° wieder gefällt.

Als Derivate des *m*-Amidoisobutylbenzols sind nur 2 Orthodiamine:

- I. $\text{C}_4\text{H}_9 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 2 : 3$ und
- II. $\text{C}_4\text{H}_9 : \text{NH}_2 : \text{NH}_2 = 1 : 3 : 4$ denkbar.

Letztere Verbindung ist aus dem *p*-Amidoisobutylbenzol erhalten worden, und es kommt somit dem davon verschiedenen, aus dem *m*-Amidoisobutylbenzol dargestellten Orthodiamin die Formel I. zu.

Ohne weiteres nun folgen die Strukturformeln der Condensationsproducte dieses Amins (β -Amins) mit dem Benzil und Phenanthrenchinon.

Acetamidobromnitroisobutylbenzol,
(C_4H_9) $C_6H_4Br(NO_2)(NH \cdot C_2H_5O)$.

Acetamidobromisobutylbenzol wurde nach und nach in eisgekühlte Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.45 eingetragen. Es löste sich unter rothbrauner Farbe rasch auf. Vorsichtiges Operiren vorausgesetzt, entsteht kein Untersalpetersäuredampf. Die in überschüssiges Eiswasser gegossene Lösung scheidet ein gelbrothes, schweres Oel aus, welches bald dickflüssig, aber nicht fest wurde. Der Versuch vielleicht aus Weingeist gute Krystalle zu erhalten, brachte, von etlichen efflorescirten rothen Nadeln abgesehen, nur einen dicken Brei aus Oel und undeutlich krystallisirter Substanz. In derartigen Brei verwandelte sich allmählig auch die aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällte, zunächst ölige Substanz. Niedrige Temperatur befördert sehr die Breibildung. Der auf unglasirte Porcellanplatten gestrichene Brei schied sich bald in aufgesogene syrupöse Theile und in einen festen, gelben, doch an der Luft roth anlaufenden, aromatisch riechenden Körper. Dieser wurde aus Aether-Petroläther umkrystallisirt und so in lichtgelben, nun geruchlosen, kleinen rhombischen Tafeln erhalten, welche bei constant 144° schmelzen.

Die Analyse stimmte auf die erwartete Formel: $C_{12}H_{15}BrN_2O_3$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	45.71	45.60 pCt.
Wasserstoff	4.76	4.90 ›
Brom	25.40	25.76 ›

Das Acetamidonitrobromisobutylbenzol ist in kochendem Wasser nicht unlöslich, in Alkohol, Aether oder Benzol löst es sich in der Kälte ziemlich leicht, bei Siedhitze sehr leicht.

Ich versuchte nun, obige Acetamidonitrobromverbindung (behufs Feststellung ihrer Constitution) auch durch Bromirung des *p*-Acetamidonitroisobutylbenzols in Eisessiglösung darzustellen. Brom allein wirkte in der Kälte nicht ein. Bei Hinzunahme von Jod (Halogenüberträger) und Erhitzen unter Rückfluss trat eine ziemlich durchgreifende Reaction ein. Nähere Untersuchung ergab die Abspaltung von Isobutylgruppen, resp. die Bildung von Isobutylbromür und Isobutyljodür (Siedepunkte 91 und $121-122^{\circ}$), sowie namentlich diejenige eines gelbrothen, in grossen hexagonalen Prismen krystallisirenden

Körpers. Doch lieferte die Analyse verschiedener Präparate nur ungenügend stimmende Resultate, welche auf eine wechselnde Mischung von Acetamidonitromonobrom- und Acetamidonitrodibromisobutylbenzol hinwiesen.

Amidonitrobromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)$.

Zur lichtgelben alkoholischen Lösung des Acetamidonitrobrombenzols wurde alkoholische Kalilauge gesetzt. Sofortiger Farbumschlag ins Tiefbraunrothe. Das Reaktionsgemisch wurde nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit überschüssigem kaltem Wasser vermischt. Rothcs Oel ausgeschieden. Ich habe dieses im Scheidetrichter gesondert, dann mit Wasserdampf behandelt. Es ging hellgelb über, färbte sich an der Luft bald roth und erstarrte zu langen Nadeln. Statt mit Wasserdampf kann im Wasserstoffstrom oder im Vacuum destillirt werden. Beim Erkalten bildete das Destillat Krystalle wie oben. Ihr Schmelzpunkt in Gleichem 69.5° .

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{10}H_{13}BrN_2O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	43.95	43.60 pCt.
Wasserstoff	4.76	4.78 »

Das Amidonitrobromisobutylbenzol siedet nicht ohne Zersetzung von $278-280^\circ$ (Thermometernormalstand) und lässt einen dunkeln erheblichen Rückstand. Bei der Destillation im Wasserstoffstrom ist die Zersetzung fast Null. Löslichkeit des Amidonitrobromkörpers auch in kochendem Wasser sehr gering, aber gross in Alkohol, Aether und Benzol. Basische Eigenschaften beinahe Null.

Diamidobromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_2Br(NH_2)_2$.

Die gelbe Lösung des Amidonitrobrombenzols in concentrirter Salzsäure entfärbt sich vollständig bei einstündigem Erhitzen mit der berechneten Menge Zinnsalz. Im Weiteren wurde das Zinn durch Zink verdrängt und die alkalisch gemachte Lösung ausgeäthert. Der Aether liess eine weisse, strahlig-krySTALLINISCHE Substanz zurück. Sie wurde durch Wiederaufnahme in Aether und freiwilliges Abdunsten der Lösung in weissen, feinen Nadelchen vom Schmelzpunkt 85.5° erhalten. Die neue Verbindung sublimirt nur unter starker Verkohlungs gleichfalls in weissen, glänzenden Nadelchen noch mit demselben Schmelzpunkt. Sie ist jetzt luftbeständig geworden. Nicht sublimirtcs Präparat wird im Contact mit der Luft bald roth, dann braun.

Die Diamidoverbindung löst sich auch in heissem Wasser nur sehr schwierig, aber leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Besonders die alkoholische Lösung färbt sich rasch tiefrothbraun.

Eisenchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base Braunrothfärbung. Chlorkalk fällt aus ihr gelbe Oeltröpfchen. Platinchlorid bewirkt unter Braun- bis Schwarzfärbung Zersetzung.

Da sublimirte Base nur äusserst mühsam zu erhalten ist und anderes Präparat sich zu rasch oxydirt, so habe ich das Diamidobromisobutylbenzol als solches nicht durch unmittelbare Analyse, sondern durch die Untersuchung einiger Derivate nachgewiesen.

Oxalsaures Salz, $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}(\text{NH}_2)_2]_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Dargestellt durch Vermischen seiner Bestandtheile in alkoholischer Lösung. Bildet weisse, aus Nadelchen zusammengesetzte Flocken.

Brombestimmung:

	Berechnet	Gefunden
Brom	27.78	27.77 pCt.

Das Oxalat ist auch in warmem Wasser spärlich, im Aether und Benzol sehr wenig, in kochendem Alkohol ziemlich ausgiebig löslich.

Pikrinsaures Salz, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Br}(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Vereinigte Lösungen des Diamidobromisobutylbenzols und von Pikrinsäure in warmem Weingeist scheiden dieses Salz in gelben Nadelchen aus, welche noch aus heissem Wasser umkrystallisirt, übrigens mit nicht verändertem Aussehen erhalten wurden.

Pikrinsäuregehalt des schwefelsäuretrockenen Präparats:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Pikrinsäure	65.33	65.52 pCt.

Löslichkeit des Pikrats in warmem Wasser, Weingeist und noch mehr in Aether sehr erheblich. Beim Erhitzen auf Platinblech brennt es mit gelbrother, stark russender Flamme ab.

Das Mononitroderivat des Metabrom-*p*-acetoluids enthält die Nitrogruppe in Orthostellung zum Acetylamid. Nach aller Wahrscheinlichkeit war das mononitrierte *p*-Acetamido-*m*-bromisobutylbenzol ganz ebenso constituirt, und musste die aus ihm dargestellte Diamidobase hiernach eine Orthobase sein.

Der glatte Uebergang des Diamidobromisobutylbenzols mit Orthodiketonen in phenazinartige Körper bestätigte durchaus diese Annahme.

Phenanthrobromisobutylphenazin:



Diamidobrombase in alkoholischer Lösung und Phenanthrenchinon in Eisessig wurden vermischt, dann etwas Wasser zugesetzt. Reichliche, wenig gefärbte, krystallinische Ausscheidung. Die Ausscheidung

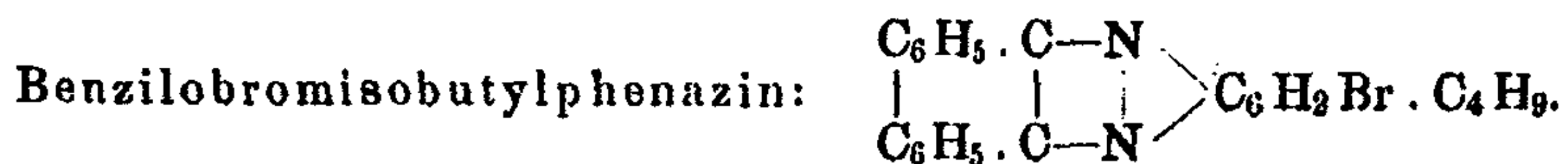
krystallisirte aus kochendem Weingeist in schwach gelblichen, feinen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 153.5°.

Analysenbefund:

	Ber. für $C_{24}H_{19}BrN_2$	Gefunden
Kohlenstoff	69.39	69.32 pCt.
Wasserstoff	4.58	4.79 »

Das Phenanthrobromisobutylphenazin löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Alkohol, sehr leicht in Benzol und Aether.

Concentrirte Mineralsäuren und besonders schön Schwefelsäure nehmen es unter rother Farbe auf. Durch reichlich zugesetztes Wasser wird es wieder gefällt. (Schmelzpunkt wie vordem.)



Zu Benzil in Eisessiglösung gab ich die berechnete Menge in Alkohol gelöster Base. Bald darauf war eine Krystallisation aus central gruppirten, rein weissen Nadelchen entstanden. Sie löste sich in kochendem Alkohol und schoss daraus gleich beschaffen wieder an. Schmelzpunkt der Krystalle constant 172°.

Ihre Analyse stimmte auf obige Formel:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	69.07	69.39 pCt.
Wasserstoff	5.03	5.12 »

Die Löslichkeitsverhältnisse des Benzilobromisobutylphenazins gleichen durchaus denen der entsprechenden Phenanthrenchinonverbindung. Seine Lösungen in concentrirten Mineralsäuren sind gelbroth gefärbt.

Dibromisobutylbenzol, $C_{10}H_{12}Br_2$.

Brom allein wirkt auf das *m*-Bromisobutylbenzol in der Kälte nicht und beim Erwärmen nur langsam ein.

Auf Zusatz von Jod (2 pCt. vom Gewicht des Broms) begann sofort eine lebhafte Bromwasserstoffentwicklung. Sie hielt ein paar Stunden an und ist schliesslich auf dem Wasserbad zu Ende geführt worden. Ich erhielt ein rothbraunes, schweres Oel, welches nach einander mit Natronlauge extrahirt, mit Wasserdampf destillirt und mittelst Aether gesondert wurde. Nunmehr war es nur noch hellgelb gefärbt. Das Oel destillirte unzersetzt und ohne einen nennenswerthen Rückstand zu lassen von 276—277° (Thermometernormalstand; Barometerstand 718 mm).

Sein Bromgehalt stimmte auf denjenigen für ein zweifach gebromtes Isobutylbenzol: $C_6H_3Br_2 \cdot C_4H_9$.

	Berechnet	Gefunden
Brom	54.79	54.53 pCt.

Das Dibromisobutylbenzol wird, von Wasser abgesehen, durch die üblichen Solventien leicht gelöst.

Ausbeute an Dibromkohlenwasserstoff auf 10 g Monobromisobutylbenzol 11 g, d. s. 80 pCt. der theoretischen Menge.

1 : 3 : 5 Dibrombenzoëssäure.

Meine Aufgabe war nun, die nähere Constitution des Dibromisobutylbenzols zu ermitteln. Ich suchte daher diesen Körper in eine Dibrombenzoëssäure von bekannter Constitution überzuführen.

Nach einigen Misserfolgen habe ich das Dibromisobutylbenzol mit überschüssiger Salpetersäure vom Vol.-Gew. 1.20 vier Stunden auf ungefähr 250° erhitzt. Hoher Druck im Versuchsrohr. Das Oel war verschwunden und hatten sich an dessen Stelle in grünlicher Flüssigkeit hellgelbe Nadelchen¹⁾ eingefunden, welche abfiltrirt, gewaschen und durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist farblos erhalten wurden. Dieser Körper, eine ausgesprochene Säure löste sich auch in kochendem Wasser nicht reichlich und fiel beim Erkalten in weissen Flocken aus. Er sublimirte unschwer zu kleinen, flachen, benzoësäureartigen Nadeln. Vordem schmolz er bei 208° und nun bei 209°.

Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt:

	Berechnet für Dibrombenzoëssäure	Gefunden
Kohlenstoff	30.00	30.30 pCt.
Wasserstoff	1.43	1.85 »

Die obige Säure ist wohl identisch mit der von Richter²⁾ aus Metadibrombenzol (unter Bereitung einer nitrirten Durchgangsverbindung und Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf dieselbe) dargestellten Dibrombenzoëssäure vom Schmelzpunkt 209°.

Nevile und Winther³⁾ gewannen eben diese Säure bei der Oxydation eines aus gebromten Toluidinen bereiteten Dibromtoluols.

Sie wird übereinstimmend als 1 : 3 : 5 Dibrombenzoëssäure bezeichnet.

Nach dem Uebergang in die symmetrische Dibrombenzoëssäure ist mein Dibromisobutylbenzol ebenfalls ein symmetrisches Trisubstitutionsderivat des Benzols, gemäss Ausdruck:



¹⁾ Nicht immer verlief, trotz anscheinend völlig identischen Verfahrens, die Oxydation des Dibromkohlenwasserstoffes so glatt wie hier. Andere Male war neben dem krystallinischen Körper auch dunkle, schmierige Substanz entatanden und nahm die Ausbeute an jenem sehr ab.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1423.

³⁾ Diese Berichte XIII, 967.

Noch einige Worte über die
Darstellung des *p*-Amidoisobutylbenzols im Autoklav.

Da das übliche Verfahren, Amidoisobutylbenzol aus salzsaurem Anilin und Isobutylalkohol unter Verschluss in Glasröhren zu bereiten, nur für Arbeiten in kleinem Maassstabe sich eignet, überdies Röhren nicht selten platzen, so habe ich die für die mitgetheilten Versuche gebrauchte Base in einem Autoklav dargestellt. Die Dichtung desselben geschah unter Einfügung eines Bleiringes.

Der Autoklav, welcher leicht bis über ein Kilo der erfordernten Stoffe fassen konnte, wurde in einem mit Thermometer versehenen Oelbade ziemlich langsam, schliesslich bis auf 310° (Oelbadtemperatur) erhitzt. Bei dieser Temperatur erreichte der Druck maximal 23 bis 24 Atmosphären. Er ging dann langsam, in ca. 9 Stunden, auf 18 bis 15 Atmosphären hinunter.

Das erkaltete Reactionsproduct bildete einen braungelben, dicken Brei mit krystallinischen Theilen. Abermaliges Erhitzen während 6 bis 9 Stunden auf 310° brachte nur wieder 15—18 Atmosphären Druck. Der Inhalt des Autoklavs bestand nunmehr aus einer blätterig-krystallinischen gelben Masse, welche nach den Angaben von Merz und Gasiorowski¹⁾ weiter verarbeitet wurde.

Ich erhielt z. B. auf 600 g salzsaures Anilin und 300 g Isobutylalkohol 403 g reines Amidoisobutylbenzol, andererseits auf 660 g und 350 g der beiden ersten Substanzen 454 g isobutylirte Base, das sind ca. 61—62 pCt. der theoretischen Menge.

Zusammenfassung.

Hauptzweck der Untersuchung war, im Anschluss an früher, diese Berichte XX, 3254, besprochene Versuche zu ermitteln: ob die Substitutionsproceesse am *p*-Amidoisobenzol und am *p*-Toluidin durchweg übereinstimmend, an correspondirenden chemischen Orten stattfinden.

Ergebnisse der Versuche:

Gleiche Moleküle Acetamidoisobutylbenzol und Brom lieferten glatt:

Acetamidobromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_3Br(NHC_2H_5O)$.

Grosse, weisse, silberglänzende Blätter. Schmelzpunkt 153°. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure u. s. w. erhalten:

Amidobromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_3Br(NH_2)$.

Citronengelbes, schweres Oel von aromatischem Geruch. Destillirt nicht ohne Zersetzung bei 264—265°, ist aber im Vacuum und

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1009.

im Wasserstoffstrom unverändert flüchtig. Bildet gut krystallisierende Salze.

Die Behandlung des Amidobromisobutylbenzols in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure lieferte:

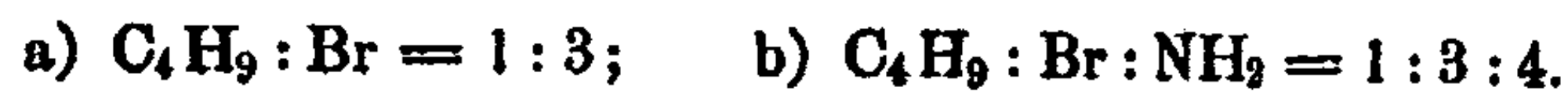
Bromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_4Br$.

Lichtgelbes, aromatisch riechendes Oel. Destillirt leicht mit Wasserdämpfen. Siedet bei 231—232°. Durch Salpetersäureoxydation daraus erhalten:

***m*-Brombenzoësäure.**

Schmelzpunkt 154°. Desgleichen stimmen übrige Eigenschaften. Hiernach ist:

- a) obiger Bromkohlenwasserstoff eine Metaverbindung, und
- b) stehen das Brom und Amid des Amidobromisobutylbenzol an Orthoorten zu einander.



Aus dem Amidonitroisobutylbenzol wurde nach üblichem Verfahren bereitet:

Nitroisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_4(NO_2)$.

Oeliges Liquidum. Riecht penetrant aromatisch. Dunkelt beim Aufbewahren. Siedet unzersetzt bei 250—252°. Verwandelt sich durch Oxydation in

***m*-Nitrobenzoësäure.**

Gehört auch hiernach zu den Metaverbindungen. Kochende Lauge und Amidonitroisobutylbenzol liefern unter Ammoniak-Entwicklung:

***m*-Nitro-*p*-isobutylphenol, $(C_4H_9)C_6H_3(NO_2)(OH)$.**

Rothe, hygroskopische Nadeln. Mit Wasserdämpfen relativ leicht flüchtig. Schmelz- und Siedepunkt 95° und 289—290°.

Durch Reduction des *m*-Nitrokohlenwasserstoffs dargestellt:

***m*-Amidoisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_4(NH_2)$.**

Lichtgelbes, ähnlich wie *p*-Amidoisobutylbenzol riechendes Oel. Siedet bei 229°. Dunkelt rasch an der Luft. Zeigt bemerkenswerthe Farbenreactionen. Ausgesprochen basische Eigenschaften. Salze krystallisiren leicht. Dargestellt:

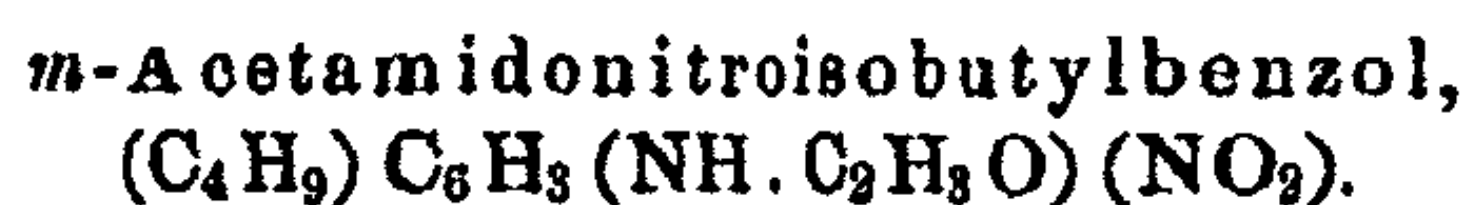
Salzsaures Salz, Platindoppelzalz und oxalsaures Salz
 $C_{10}H_{15}N \cdot HCl$ $(C_{10}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$ $C_{10}H_{15}N \cdot C_2H_2O_4$.

Die *m*-Amidobase und Essigsäureanhydrit bilden leicht:

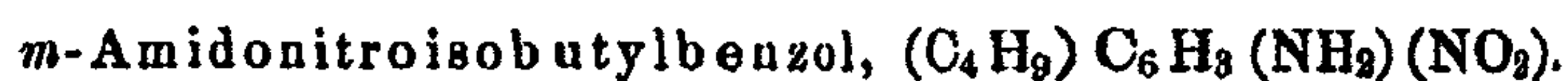
***m*-Acetamidoisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_4(NHC_2H_3O)$.**

Glänzende, silberweisse Blätter. Schmelzpunkt 101° (um 68° unter demjenigen des isomeren *p*-Körpers).

Durch Nitrierung daraus erhalten:



Gelbe, bei 105.5° schmelzende Nadeln. Bei Verseifung entsteht:

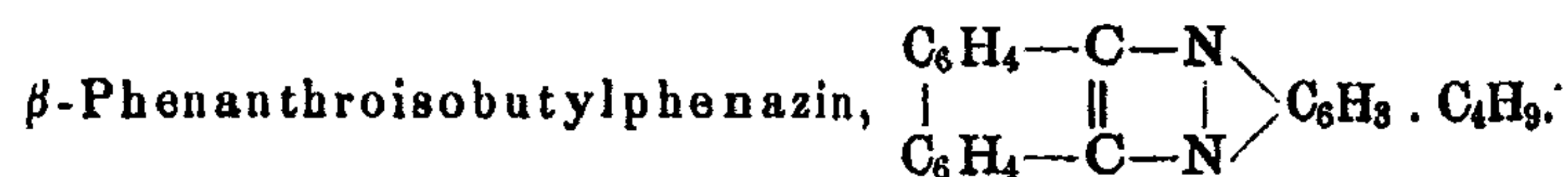


Lichtgelbe Krystallblätter vom Schmelzpunkt 124°. Bildet leicht lösliche, wenig charakteristische Salze. Reduktionsmetamorphose liefert:

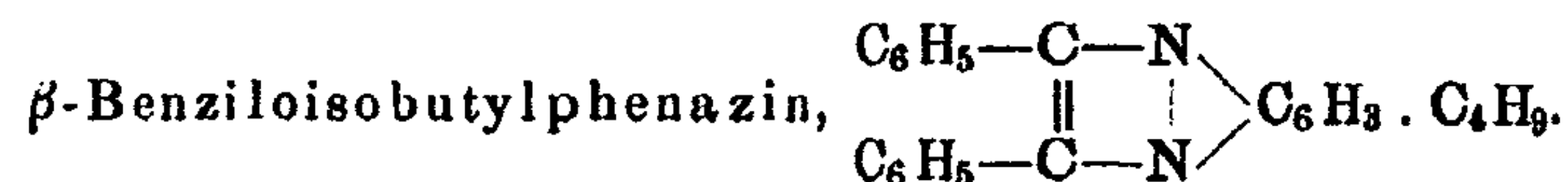


Krystallisiert in farblosen Blättern. Schmelzpunkt 109°. Base verändert sich rasch an der Luft. Nach Sublimation viel beständiger. Salze krystallisieren. — Analysirt Oxalat [C₁₀H₁₂(NH₂)₂]₂ C₂H₂O₄.

Die β-Diamidobase condensirt sich leicht mit Orthodiketonen, so mit Phenanthrenchinon und Benzil:



Grünlich gelbe, central gruppirte Nadeln. Schmelzpunkt 144°. Sind säurefest. Lösung in concentrirter Schwefelsäure auch bei Spuren intensiv kirschroth gefärbt:



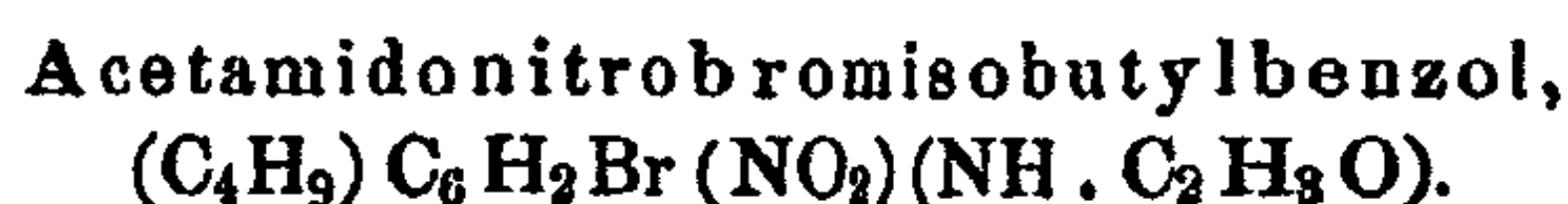
Krystallisiert aus Weingeist in mikroskopischen, lichtgelben Prismen. Schmilzt bei 96°. Ist säurefest.

Nach dem Uebergang in phenazinartige Körper gehört das β-Diamidoisobutylbenzol den Orthodiaminen an. Von dem Orthodiamin aus dem *p*-Amido-*m*-nitroisobutylbenzol ist es für sich und in seinen Derivaten sicher verschieden. — Da sich nur zwei ortho-diamidirte Isobutylbenzole mit der Substituentenstellung:



denken lassen, so muss der sub II angedeutete Körper entstanden sein.

Vorsichtige Nitrierung des *p*-Acetamido-*m*-bromisobutylbenzols liefert ein:



Krystallisiert aus Aether-Petroläther in kleinen, hellgelben, rhombischen Tafeln. Ihr Schmelzpunkt 144°. (Versuche, den gleichen Körper aus *p*-Acetamido-*m*-nitroisobutylbenzol mit Brom darzustellen, sind misslungen.) Durch Verseifung erhielt ich daraus ein:

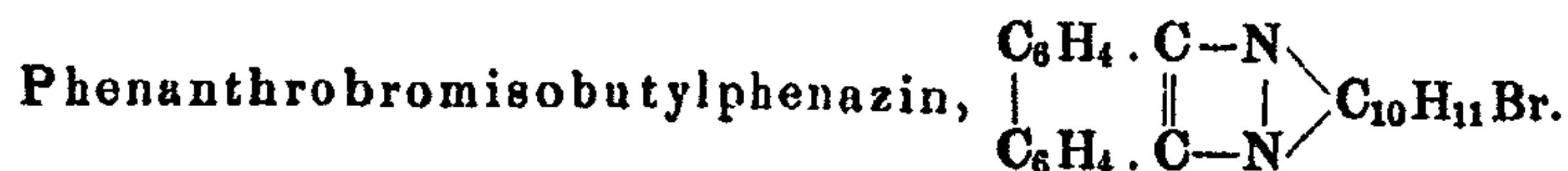
Amidnitrobromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)$.

Hellgelbes Oel. Geht allmählig über in Nadeln vom Schmelzpunkt 69.5° . Siedet bei $278 - 279^\circ$, aber nur im Wasserstoffstrom ohne Zersetzung. Reduktionsmittel erzeugen:

Diamidobromisobutylbenzol, $(C_4H_9)C_6H_2Br(NH_2)_2$.

Strahlig krystallinische, rein weisse Masse. Schmilzt bei 85.5° . Sublimirt nur schwer. Ist hinderein luftbeständig. Gut charakterisirte Salze. Näher untersucht das oxalsaure und pikrinsaure Salz. $[C_{10}H_{11}Br(NH_2)_2]_2C_2H_2O_4$ und $[C_{10}H_{11}Br(NH_2)_2]2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Auf Phenanthrenchinon und Benzil wirkt die Diamidobase leicht ein:

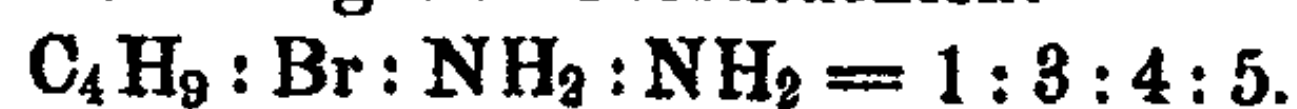


Lichtgelbe feine Nadelchen. Schmelzpunkt 153.5° . Durch concentrirte Mineralsäuren entstehen tiefrothe Lösungen. Auf Wasserzusatz präcipitirt das unveränderte Phenazin:



Weisse Nadelchen. Schmelzpunkt 172° . Lösungen in concentrirten Mineralsäuren gelbroth gefärbt.

Da das Diamidobromisobutylbenzol unter Benutzung des *p*-Acetamido-*m*-bromisobutylbenzols dargestellt worden ist und offenbar den Orthodiaminen angehört, so kann es nur das *m-p*-Diamido-*m*-bromisobutylbenzol sein. Stellung der Substituenten:



m-Bromisobutylbenzol verwandelt sich mit jodhaltigem Brom in ein:

Dibromisobutylbenzol, $C_{10}H_{12}Br_2$.

Hellgelbes, angenehm aromatisch riechendes Oel. Destillirt unzersetzt von $276 - 277^\circ$. Oxydationsmittel bilden daraus 1:3:5-Dibrombenzoësäure. Schmelzpunkt 209° .

Die Bromatome stehen also im Dibromisobutylbenzol in Metastellung zur Isobutylgruppe.

Ein Blick über die mitgetheilten Resultate ergibt eine weitgehende Analogie im Verhalten des *p*-Toluidins und *p*-Amidoisobutylbenzols.

Die Substitutionsprocesse durch gleiche Agentien vollziehen sich durchweg an den im Molekül dieser Körper einander entsprechenden Orten.

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

547. G. Daccomo: Zur Kenntniss der Filixsäure.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Peschier (1825) sowie Trommsdorff und Osann hatten beobachtet, dass der ätherische Extract der officinellen Farnkrautwurzel (*Aspidium filix mas*) bei längerem Stehenlassen eine gelbe krystallinische Substanz abscheidet, welche von Trommsdorff als Filicin bezeichnet wurde. Luck¹⁾, welcher sich in den Jahren 1845 und 1851 mit demselben Gegenstande beschäftigte, fand, dass dieser Körper, den er Filixsäure nannte, die Zusammensetzung $C_{13}H_{16}O_5$ habe, und studirte auch die Einwirkung von Chlor, Ammoniak, verdünnter und concentrirter Kalilauge, sowie von Schwefelsäure auf denselben, erhielt aber dabei nur amorphe und schlechtdefinierte Verbindungen. Grabowski²⁾ untersuchte die Spaltungsproducte der Filixsäure beim Behandeln mit schmelzendem Alkali, als welche er hauptsächlich nur Buttersäure und Phloroglucin erhielt; er glaubte daher die Filixsäure als Dibutyrylphloroglucin auffassen zu müssen und gab ihr die Formel $C_{14}H_{18}O_5$. Die Spaltung durch Alkali drückte er durch die Gleichung aus:



Ein bequemes Verfahren zur Darstellung dieser interessanten Substanz habe ich bei Gelegenheit meiner Arbeit: *Ricerche chimiche sul Felce Maschio*³⁾ im Jahre 1887 angegeben. Dasselbe besteht darin, den ätherischen Farnkrautwurzelextract mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol (95 pCt.) und 1 Vol. Aether auszuschütteln, wobei die rohe Filixsäure sich als braune unlösliche harzige Masse abscheidet, und letztere mit derselben Mischung zu waschen. Alsdann kocht man das Product längere Zeit mit wenig Aether am Rückflusskühler, erneuert den Aether, bis er keine grüne Färbung mehr zeigt⁴⁾, und erhält schliesslich einen gelblichen Rückstand, der nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Aether constant bei $179-180^{\circ}$ schmilzt. Auf diese Weise in den Besitz einer grösseren Menge Filixsäure gelangt, habe ich das Studium derselben wieder aufgenommen, um die widersprechenden Angaben Luck's und Grabowski's in's Klare zu bringen.

Im Folgenden will ich kurz die Resultate meiner theils im Laboratorium des Hrn. Prof. Guareschi in Turin, theils im Privatlabo-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 119; Jahresberichte 1851, 558.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 279.

³⁾ Annali di chimica e farmacologia, Ser. IV, Vol. VI (1887). Als Referat: Chem. Centralbl. 1887.

⁴⁾ Durch Verdunsten dieses Aethers erhält man noch eine kleine Menge unreiner Filixsäure, die man durch Behandeln mit Alkohol, Aether u. s. w. leicht reinigen kann.

ratorium des Hrn. Prof. A. W. von Hofmann in Berlin angestellten Versuche mittheilen.

Eigenschaften und Zusammensetzung der Filixsäure.

Die Filixsäure stellt ein glänzendes geruchloses, schwach gelb gefärbtes krystallinisches Pulver dar, welches sich unter dem Mikroskope als aus kleinen rhombischen Blättchen bestehend erweist, und schmilzt, wie bereits erwähnt, bei 179—180° (uncorr.). Luck hatte den Schmelzpunkt bei 160° gefunden; Grabowski giebt nichts über denselben an. Beim Erhitzen über 100° färbt sie sich goldgelb, nimmt aber beim Erkalten ihre ursprüngliche Farbe wieder an. Sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in absolutem Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig, Aether, Amylalkohol und Toluol und krystallisirt aus den drei letztgenannten Lösungsmitteln sehr gut. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Die bei 100° getrocknete Säure lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

- I. 0.2443 g gaben 0.5705 g Kohlensäure und 0.1412 g Wasser.
- II. 0.2414 g gaben 0.5618 g Kohlensäure und 0.1386 g Wasser.
- III. 0.2178 g gaben 0.5148 g Kohlensäure und 0.1273 g Wasser.
- IV. 0.3002 g gaben 0.7016 g Kohlensäure und 0.1788 g Wasser.
- V. 0.2488 g gaben 0.5854 g Kohlensäure und 0.1493 g Wasser.
- VI. 0.1116 g gaben 0.2606 g Kohlensäure und 0.0647 g Wasser.
- VII. 0.2720 g gaben 0.6394 g Kohlensäure und 0.1592 g Wasser.
- VIII. 0.2023 g gaben 0.4727 g Kohlensäure und 0.1254 g Wasser.
- IX. 0.2302 g gaben 0.5879 g Kohlensäure und 0.1311 g Wasser.

Gefunden:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
63.68	63.47	64.46	63.73	64.12	63.68	64.11	63.72	63.72 pCt.
6.42	6.38	6.48	6.61	6.67	6.44	6.50	6.88	6.33 »

Die Analyse ergibt also im Mittel:

C 63.85 pCt.
H 6.52 »

und führt zu der Formel $C_{14}H_{16}O_5$.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$ (Dacomo)	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_5$ (Grabowski)	Berechnet für $C_{13}H_{16}O_5$ (Luck)
C	63.64	63.16	62.3 pCt.
H	6.38	6.76	5.8 »

Grabowski fand:

C 64.0 pCt.
H 6.3 » ,

während die Analysen von Luck ergaben:

C	63.09	64.85	64.78 pCt.
H	6.78	6.52	— »

Wie man sieht, stimmt die einzige von Grabowski angeführte Analyse weit besser auf die von mir aufgestellte Formel als auf die von ihm berechnete.

Die Analysen Luck's können garnicht in Betracht kommen, da er eine unreine Substanz in Händen gehabt hat, wie man aus den von ihm beschriebenen Eigenschaften ersieht.

Aether der Filixsäure.

Es wurde das Verhalten der Filixsäure gegen Acetylchlorid, Propionylchlorid und Benzoylchlorid studirt. Während die beiden ersteren nicht auf die Filixsäure reagiren, liefert das Benzoylchlorid Monobenzoylfilixsäure.

Ber. für $C_{21}H_{20}O_6$	Gefunden
C 68.47	68.10 pCt.
H 5.43	5.68 »

Farblose Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr löslich in Aether. Schmelzpunkt 123° . Aus verdünntem Alkohol besonders schön krystallisirend.

Ester der Filixsäure.

Aethyljodid, Propyljodid und Aethylenbromid liefern mit Filixsäure, Alkohol und der berechneten Menge Kalihydrat längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, die entsprechenden Ester.

Filixsäureäthylester.

Ber. für $C_{16}H_{20}O_5$	Gefunden
C 65.76	65.56 pCt.
H 6.85	6.89 »

Ziegelfarbene Krystalle, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, auch in verdünntem und daraus schön krystallisirend, sehr löslich in Aether und Benzol. Schmelzpunkt 142° .

Filixsäurepropylester.

Berechnet	Gefunden
C 66.66	66.58 pCt.
H 7.18	7.42 »

Dem Vorigen ähnlich in Löslichkeit und Aussehen. Schmelzpunkt 158° .

Filixsäureäthylenester.

Ber. für $C_{20}H_{24}O_{10}$	Gefunden
C 64.97	64.81 pCt.
H 6.14	6.27 »

Löslichkeit wie vorher. Rothe Krystalle. Schmelzpunkt 165° .

Verhalten gegen Brom.

Beim Hinzufügen von Brom in Eisessig zur eisessigsäuren Lösung der Filixsäure und Eingiessen in Wasser scheiden sich gelbe Flocken aus, die gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt rothe Prismen von

Monobromfilixsäure

darstellen. Schmelzpunkt 122°. Unlöslich in Wasser, sehr löslich in absolutem Alkohol und Aether.

	Ber. für $C_{14}H_{15}BrO_5$	Gefunden		
		I.	II.	
C	48.98	48.68	—	pCt.
H	4.38	4.65	—	»
Br	23.32	—	23.02	»

Verhalten gegen Amine.

Anilin und Filixsäure wurden in eisessigsäurer Lösung gekocht. Beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse ab, deren Menge zunimmt, wenn man die Eisessiglösung mit Wasser versetzt. Man wäscht erst mit Wasser, dann (zur Entfernung unveränderter Filixsäure) mit verdünnter Kalilauge und krystallisirt aus Alkohol.

Die

Anilidofilixsäure, $C_{14}H_{15}NO_4 \cdot NHC_6H_5$,

bildet röthlichviolette Krystalle, Schmelzpunkt 140°, welche in Aether, Alkohol und Benzol löslich, in Wasser unlöslich sind.

	Ber. für $C_{20}H_{21}NO_4$	Gefunden		
		I.	II.	
C	70.86	70.56	—	pCt.
H	6.19	6.35	—	»
N	4.13	—	4.03	»

Phenylhydrazin und Filixsäure in ätherischer Lösung mit einem Ueberschusse des ersteren längere Zeit gekocht, liefern nach Verdunsten des Aethers, Waschen der rückständigen schwarzen Masse mit verdünnter Salzsäure und Wasser und Krystallisiren aus Aether rothe Nadeln, welche bei 198° schmelzen und der Analyse nach

Phenylhydrazinfilixsäure, $C_{14}H_{16}O(C_6H_5N_2H)_4$,
sind.

	Ber. für $C_{38}H_{40}N_8O$	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	73.08	—	72.73	—	pCt.
H	6.42	—	6.41	—	»
N	17.95	18.08	—	18.10	»

Löslich in Aether, sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Spaltungsproducte der Filixsäure.

Luck giebt an, dass die Filixsäure beim Erhitzen über ihrem Schmelzpunkt Buttersäure liefere, eine Angabe, welche ich bestätigen kann. Auch beim Erhitzen mit Wasser unter Druck tritt, wie ich fand, eine Spaltung ein. Erhitzt man Filixsäure 8—9 Stunden mit wenig Wasser im Einschlussrohr auf 170—190°, so ist beim Oeffnen des Rohrs etwas Druck vorhanden, während gleichzeitig der charakteristische Geruch der Buttersäure auftritt. Der Röhreninhalt wurde in einen Ballon gebracht und im Wasserdampfstrom destillirt, das wässerige saure Destillat mit Ammoniak neutralisirt, auf ein kleines Volum eingedampft und hierauf mit Silbernitrat versetzt. Es entsteht ein farbloser krystallinischer Niederschlag, der nach der Analyse buttersäures Silber ist.

0.3018 g des trockenen Salzes gaben 0.1670 g metallisches Silber.

Ber. für $C_4H_7O_2Ag$	Gefunden
Ag 55.38	55.30 pCt.

Ich habe im Laufe meiner Untersuchung allerdings nicht soviel von der Buttersäure gewonnen, dass ich sie destilliren und aus dem Siedepunkte hätte ersehen können, ob hier normale oder Isobuttersäure vorlag. Doch hat das Verhalten des Calciumsalzes in wässriger Lösung gezeigt, dass Isobuttersäure abgespalten worden war.

Der Kolbenrückstand stellt eine harzige schwarze, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether ziemlich lösliche Substanz dar. Auch in Benzol, Toluol, Amylalkohol, Aceton, Acetaldehyd, Essigäther, Buttersäureäther, Nitrobenzol, Nitrotoluol u. s. w. ist sie löslich, konnte aber aus keinem der genannten Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden. Aus Aethyl- und Amylalkohol scheidet sie sich beim Abkühlen in Form eines amorphen rothen Pulvers ab, welches keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt. Dasselbe reagirt sauer und zersetzt die Carbonate wie Kaliumcarbonat und Baryumcarbonat in der Hitze. In Alkali löst es sich mit intensiv rother Farbe und fällt aus dieser Lösung durch Zusatz einer Säure in Gestalt röthlicher Flocken wieder aus. Die Lösung seines Kalium- oder Natriumsalzes giebt mit den Salzen der Schwermetalle flockige Niederschläge und wird durch Zinkstaub schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig entfärbt.

Zur Analyse habe ich die Substanz zu reinigen versucht, indem ich sie aus ihrer alkalischen Lösung durch Säurezusatz fällte, die Fällung in kochendem Amylalkohol löste und das daraus beim Erkalten sich abscheidende rothe Pulver mit Aethylalkohol wusch und bei 100° trocknete.

- I. 0.1644 g gaben 0.3897 g Kohlensäure und 0.0751 g Wasser.
- II. 0.1818 g gaben 0.4302 g Kohlensäure und 0.0819 g Wasser.

	Ber. für C ₂₀ H ₁₈ O ₇		Gefunden	
			I.	II.
C	240	64.86	64.64	64.54 pCt.
H	18	4.87	5.06	5.00 >
O	112	30.27	—	— >
	370	100.00		

Ich habe auch versucht, die Menge der in Freiheit gesetzten Isobuttersäure zu bestimmen, und verfuhr folgendermassen:

Eine gewogene Menge Filixsäure wurde ca. 48 Stunden lang mit Wasser im Einschlussrohr auf 170—190° erhitzt. Nach Beendigung der Reaction brachte man den Röhreninhalt in einen Kolben unter sorgfältigem Ausspülen des Rohres und destillierte die Flüssigkeit bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens ab. Sodann wurde die Menge des Destillates genau gemessen und dessen Acidität mit Hilfe einer titrirten Sodalösung bestimmt.

I. 1.4685 g Filixsäure gaben 0.4795 g Isobuttersäure.

II. 2.2174 g Filixsäure gaben 0.7278 g Isobuttersäure.

Darnach geben 100 Theile Filixsäure 32.6 bzw. 32.4 Theile Isobuttersäure.

Um sicher zu sein, dass durch das 48stündige Erhitzen auch alle angewandte Filixsäure gespalten worden war, erhitzte ich den Kolbeninhalt nochmals längere Zeit im Einschlussrohr. Da hierbei keine Battersäure mehr auftrat, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass die Spaltung im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen ist:



Dieser Gleichung gemäss müssen 100 Theile Filixsäure bei der Spaltung mit Wasser 33.3 Theile Isobuttersäure liefern, was mit den oben von mir gefundenen Zahlen hinreichend genau übereinstimmt. Der Körper C₁₀H₁₀O₄ tritt aber nicht auf; es vereinigen sich 2 Moleküle desselben unter Austritt von 1 Molekül Wasser und bilden den Körper C₂₀H₁₈O₇.

Dieselbe Spaltung, welche Wasser hervorruft, kann man auch mit Salzsäure erzielen. Man muss aber Sorge tragen, dass die Temperatur nicht über 150—160° steigt, da sonst eine tiefergehende Zersetzung eintritt, bei welcher als Endproduct eine schwarze, harzige Masse entsteht, die in allen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Ich habe das nach dem Abdestilliren der Isobuttersäure zurückbleibende Product in der bereits angegebenen Weise gereinigt und der Analyse unterworfen.

I. 0.1878 g gaben 0.4454 g Kohlensäure und 0.0872 g Wasser.

II. 0.1778 g gaben 0.4206 g Kohlensäure und 0.0810 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_7$		Gefunden	
			I.	II.
C	240	64.86	64.68	64.52 pCt.
H	18	4.87	5.16	5.06 »
N	112	30.27	—	— »
	370	100.00		

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Fügt man Chromsäure zur eisessigsäuren Lösung von Filixsäure, so findet unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine vollständige Zersetzung statt. Versetzt man eine Lösung des Kaliumsalzes der Filixsäure mit 2procentiger Kaliumpermanganatlösung, bis keine Entfärbung mehr eintritt und keine Fällung von Manganoxyd mehr statt hat, lässt zwei Stunden stehen und filtrirt, so erhält man eine gelbliche Flüssigkeit, in welcher Salzsäure keine Fällung (von Filixsäure) mehr hervorruft. Schüttelt man die saure Lösung mit Aether aus, so erhält man nach Verdunsten desselben eine öartige gelbe Flüssigkeit, in der eine krystallinische Masse schwimmt. Beim Destilliren mit Wasserdampf geht Buttersäure über, während der Kolbeninhalt beim Eindampfen einen aus Oxalsäure bestehenden Rückstand hinterlässt.

Verdünte Salpetersäure wie auch solche vom spec. Gewicht 1.4 reagiren bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Filixsäure. Erwärmt man dagegen mit der letzteren auf dem Wasserbade, so findet eine lebhafte Einwirkung statt; unter Entwicklung rothbrauner Dämpfe erhält man eine klare Lösung, in der Wasser keine Fällung mehr erzeugt, und in welcher neben Oxalsäure Isobuttersäure enthalten ist. Salpetersäure von 1.48 reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur und zwar in derselben Weise.

Interessantere Resultate ergab die Einwirkung der Salpetersäure (1.40) auf den oben als Spaltungsproduct gewonnenen Körper $C_{20}H_{18}O_7$. In einem kleinen Kolben liess man 80 g Salpetersäure und 4 g des Spaltungsproductes mehrere Tage stehen, indem man ab und zu umrührte. Es bildete sich eine klare gelbliche Flüssigkeit, die mit Wasser keine Fällung gab. Dieselbe hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der saure Reaction zeigte und sich leicht aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisiren liess. Man erhält auf diese Weise farblose, perlmutterglänzende Blättchen, die zwischen $198 - 202^\circ$ schmelzen und im Probir Röhrchen erhitzt in Form schöner Nadelchen sublimiren. Eine Verbrennung lieferte folgendes Ergebniss:

0.3875 g gaben 0.8245 g Kohlensäure und 0.1067 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_6O_4$	Gefunden
C	57.83	57.78 pCt.
H	3.61	3.82 »

Nach dieser Analyse war die Substanz also Phtalsäure, und dies wurde durch eine Schmelzpunktbestimmung der sublimirten Nadelchen erhärtet, welche den Schmelzpunkt des Phtalsäureanhydrids (127—129°) besaßen.

Endlich wurde auch noch eine Analyse des Silbersalzes gemacht: 0.5094 g gaben 0.3844 g Chlorsilber.

Ber. für $C_8H_4O_4Ag_2$	Gefunden
Ag 56.84	56.76 pCt.

Das Silber durch Erhitzen des Salzes im Tiegel als metallisches Silber zu bestimmen, ist nicht möglich, da selbst bei gelindem Erhitzen eine Explosion stattfindet. Es wurde daher eine gewogene Menge des Salzes vorsichtig in Wasser gelöst und das Silber mittelst Salzsäure als Chlorsilber gefällt.

Neben Phtalsäure bildet sich etwas Oxalsäure und eine harzige Masse in geringer Menge.

Verhalten gegen Reductionsmittel.

Lässt man eine alkalische Lösung von Filixsäure einige Zeit mit Zinkstaub versetzt stehen, so verschwindet die rothe Farbe allmählig, die Flüssigkeit wird farblos und liefert beim Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten desselben einen öligen gelben Rückstand, der sich schnell an der Luft oxydirt, eine intensive rothe Farbe annimmt und nach Buttersäure riecht. Ich habe diese Substanz durch Destillation im Wasserdampfstrom zu reinigen versucht, wobei etwas Buttersäure überging, und den harzigen Kolbenrückstand mit Baryumcarbonat gekocht. Beim Eindampfen des Filtrats erhielt ich eine rothe krystallinische Masse, welche mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, bei 100° getrocknet und analysirt wurde.

- I. 0.4350 g gaben 0.1970 g Baryumsulfat.
 II. 0.2955 g gaben 0.1352 g Baryumsulfat.
 III. 0.3074 g gaben 0.3818 g Kohlensäure und 0.1160 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{14}H_{20}O_{11}Ba$	I.	II.	III.
C	33.53	—	—	33.87 pCt.
H	4.00	—	—	4.15 „
Ba	27.22	26.62	26.90	— „

Darnach scheint das durch Behandeln von Filixsäure mit Zinkstaub gebildete wasserstoffreichere Product (vermuthlich $C_{14}H_{16}O_5 + H_2 = C_{14}H_{18}O_5$) sechs Sauerstoffatome aufzunehmen und den Körper $C_{14}H_{22}O_{11}$ zu bilden, dessen Baryumsalz der Analyse unterworfen wurde.

Ich habe auch den Versuch angestellt, die Filixsäure in amyloalkoholischer Lösung mittelst Natrium zu reduciren. Es entstand Buttersäure und eine harzige Masse, die in keinen zur Analyse geeigneten Zustand zu bringen war.

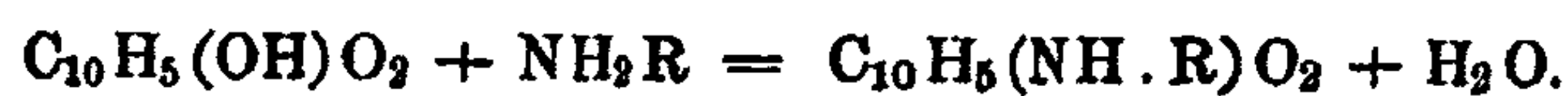
Auch das durch Einwirkung von Wasser bzw. Salzsäure auf Filixsäure gewonnene Spaltungsproduct $C_{70}H_{18}O_7$ wurde in alkalischer Lösung mit Zinkstaub behandelt. Die intensive rothe Farbe verschwand; aber beim Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Aether beobachtete man eine schnelle Oxydation, welche höchst wahrscheinlich die ursprüngliche Substanz zurückbildet. Auch Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum hinderte die Oxydation nicht.

Folgerungen.

Die von mir im Vorhergehenden mitgetheilten Versuche sind meines Erachtens geeignet, Aufklärung über die Constitution der Filixsäure zu geben und scheinen mir dafür zu sprechen, dass dieser Körper nicht, wie Grabowski annimmt, ein Dibutrylphloroglucin darstellt, sondern als

Isobuttersäureester des Oxynaphtochinons aufzufassen ist.

Das Oxynaphtochinon ist bekanntlich eine ziemlich starke Säure, welche Aether bildet und Carbonate zersetzt; die Alkalisalze sind in Wasser leicht mit blutrother Farbe löslich; es wird leicht reducirt, und die anfangs farblose Lösung des Reductionsproductes färbt sich an der Luft rasch durch Sauerstoffaufnahme, namentlich die alkalische Lösung. Ueberschüssiges Brom in siedender Eisessiglösung erzeugt ein Monobromproduct. Durch Salpetersäure wird das Oxynaphtochinon zu Oxalsäure und Phtalsäure oxydirt. Primäre aromatische Amine reagiren beim Erhitzen in Eisessig unter Bildung eines Monoanilinderivates:



Ich möchte mir durch diese Mittheilung für einige Zeit die Untersuchung der Filixsäure reserviren und hoffe bald weitere Beweise zur Bestätigung meiner Auffassung erbringen zu können.

Zum Schluss ist es mir ebenso Pflicht wie Bedürfniss, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Guareschi, für die Freigebigkeit, mit welcher er mir das werthvolle Ausgangsmaterial zur Verfügung stellte, sowie Hrn. Prof. von Hofmann für seine grosse Liebenswürdigkeit und Unterstützung während meines Aufenthaltes in seinem Privatlaboratorium meinen wärmsten Dank auszusprechen.

548. C. Paal: Zur Kenntniss des Epichlorhydrins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bekanntlich verbindet sich das Epichlorhydrin mit den Halogenwasserstoffsäuren unter Bildung symmetrischer Dihalogenhydrine, mit Säurechloriden ¹⁾ vereinigt es sich zu den Estern des Dichlorhydrins. Das Verhalten des Epichlorhydrins gegen Halogenalkyle ist nicht näher untersucht worden. Meines Wissens existirt nur ein einziger Versuch von Reboul und Lourenco ²⁾ über die Einwirkung des Aethylbromids auf Epichlorhydrin. Beim Erhitzen der Componenten im Einschlussrohr wurde der Aethyläther des (aller Wahrscheinlichkeit nach symmetrischen) Chlorbromhydrins erhalten:



Bei Wiederholung des Versuches stellte sich heraus, dass die Ausbeute sehr zu wünschen übrig liess. Als ich ein Gemisch äquimolecularer Mengen von Bromäthyl und Epichlorhydrin im Rohr 9 Stunden auf 200—220° erhitzte, wurden nur wenige Tropfen einer gegen 190° siedenden Flüssigkeit erhalten, die den gesuchten Aether darstellte. Ebenso verhielten sich Isoamylbromid und -Jodid, Isobutyljodid und Methylbromid. Dagegen lieferten Methyl-, Aethyl, Normal- und Isopropyljodid die entsprechenden Chlorjodhydrinäther. Dass in diesen Körpern die Aether des symmetrischen Chlorjodhydrins vorliegen, ist jedenfalls sehr wahrscheinlich. Die Untersuchung ihrer Reductionsproducte wird vielleicht darüber sicheren Aufschluss geben.

Chlorjodhydrinmethyläther, $\text{C}_3\text{H}_5\text{ClJ} \cdot \text{OCH}_3$

entsteht bei 5—6stündigem Erhitzen eines Gemisches äquimolecularer Mengen Methyljodid und Epichlorhydrin im zugeschmolzenen Rohr auf 190°. Die durch etwas freies Jod gefärbte Flüssigkeit wird bis 180° abdestillirt. Der Rückstand enthält den neuen Aether, der in kleinen Mengen bei gewöhnlichem Luftdruck ohne allzuerhebliche Zersetzung destillirt werden kann. Der Siedepunkt liegt gegen 200°. Die Destillation irgend grösserer Quantitäten muss im luftverdünnten Raum vorgenommen werden. Bei 200 mm Druck siedet die Verbindung zwischen 160 und 170°, wobei kleine Mengen Jod frei werden. Zur Entfernung des gelösten, freien Jods eignet sich am besten molekulares Silber, das den Aether bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

¹⁾ Truchot, Ann. Chem. Pharm. 138, 297.²⁾ Ann. Chem. Pharm. 119, 238.

Nach 1—2 tägiger Behandlung ist die Flüssigkeit farblos oder höchstens gelblich gefärbt.

0.1945 g Substanz gaben (beim Glühen mit Calciumoxyd) 0.818 g Chlorsilber + Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für C_4H_8ClJO
Cl + J	69.09	69.29 pCt.

Der Aether stellt in reinem Zustande ein farbloses, höchst lichtempfindliches, in Wasser unlösliches, mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnisse mischbares Oel von hohem specifischem Gewicht dar. Er besitzt stechenden Rettiggeruch und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 pCt. der Theorie. Durch wiederholtes Erhitzen des bis 180° abdestillirten Vorlaufes gelingt es neue Mengen des Aethers zu gewinnen. Derselbe ist isomer mit dem von de Silva ¹⁾ aus Allylmethyläther dargestellten Methylchlorjodhydrin.

Chlorjodhydrinäthyläther

wird erhalten durch 6stündiges Erhitzen von Epichlorhydrin und Jodäthyl im Rohr auf $200-220^\circ$. Wird diese Temperatur überschritten, so tritt Zersetzung unter massenhafter Ausscheidung von Jod und kohligen Producten ein. Zur Isolirung der Verbindung verfährt man wie beim Methyläther. Der Aether destillirt in kleinen Mengen unter geringer Zersetzung bei $200-210^\circ$.

0.275 g Substanz gaben 0.422 g AgCl + AgJ.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}ClJO$
Cl + J	65.95	65.39 pCt.

Schweres, lichtempfindliches Oel von ausgesprochenem Rettiggeruch. Man erhält 30—50 pCt. der theoretischen Menge.

Chlorjodhydrin-iso-propyläther

bildet sich bei 6stündigem Erhitzen von Epichlorhydrin und Isopropyljodid auf $180-200^\circ$ in sehr guter Ausbeute. Die Reindarstellung erfolgt wie oben angegeben. Der Aether siedet im luftverdünnten Raum (160 mm Druck) von $155-160^\circ$, bei gewöhnlichem Druck bei $208-212^\circ$ unter geringer Jodabscheidung. Grössere Mengen sind nicht ohne bedeutenden Verlust destillirbar.

Der Körper gleicht in allen Eigenschaften dem Aethyläther.

I. 0.23 g Substanz gaben 0.3315 g AgCl + AgJ.

II. 0.343 g Substanz gaben 0.499 g AgCl + AgJ.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1469.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_{12}ClJO$ 61.90 pCt.
	I.	II.	
Cl + J	61.88	62.46	

Chlorjodhydrin-norm.-propylester

wurde dargestellt durch 4—5stündiges Erhitzen der Componenten auf 190° . Behufs Reindarstellung wird, wie oben angegeben, verfahren. Dieser Aether ist relativ beständig und weniger lichtempfindlich wie die schon beschriebenen Verbindungen. Eine geringe Zersetzung bei der Destillation grösserer Mengen ist aber auch hier nicht zu vermeiden. Siedepunkt (bei gewöhnlichem Luftdruck) = $200—210^\circ$, bei 150 mm Druck = $150—160^\circ$. Gleicht in seinen Eigenschaften den vorstehend beschriebenen Aethern. Man erhält ungefähr 30—40 pCt. der theoretischen Ausbeute.

0.529 g Substanz lieferten 0.769 g AgCl + AgJ.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}ClJO$ 61.90 pCt.
Cl + J	62.41	

Mit dem Studium der Einwirkung von Zinkstaub, metallischem Natrium und molecularem Silber auf die genannten Verbindungen bin ich beschäftigt.

549. Br. Pawlewski und Jak. Filemonowicz: Ueber die Löslichkeit und Bestimmung von Paraffin.

(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Ueber die Löslichkeit des Erdöls und Ozokeritparaffins giebt es bis jetzt in betreffender chemischen Literatur nur sehr sparsame Angaben. Solche Angaben sind für Techniker und manchmal für die Laboratoriumspraxis nicht ohne Wichtigkeit. Wir geben weiter unten eine Reihe von Zahlen an, die die Löslichkeit des Paraffins in verschiedenen Lösungsmitteln ausdrücken, welche Zahlen alle bei 20° mit Ozokeritparaffin vom Schmelzpunkte $64—65^\circ$, vom Erstarrungspunkte $61—63^\circ$ und spec. Gewichte $d_{20} = 0.9170$ erhalten worden sind und die auch zur Bearbeitung und Begründung einer neuen Paraffinbestimmungsmethode führen:

	I. Lösungsmittel	II.	III.	IV. 1 Gew.-Theil von Paraffin erfordert zum vollständigen Lösen folgende Gewichtstheile des Lösungs- mittels
		100 g des Lösungsmittels löst von Paraffin in Gramm	100 ccm	
1.	Kohlenstoffbisulfid	12.99	—	7.6
2.	Benzin bis 75° C. spec. Gew. = 0.7233 .	11.73	8.48	8.5
3.	Terpentinöl, spec. Gew. = 0.857, Siede- punkt 158—166°	6.06	5.21	16.1
4.	Cumol, käuf. bis 160° spec. Gew. = 0.867	4.28	3.72	23.4
5.	Cumol, fract. 150—160° spec. Gew. = 0.847	3.99	3.39	25.0
6.	Xylol, käuf. 135—143° spec. Gew. = 0.866	3.95	3.43	25.1
7.	Xylol, fract. 136—138° spec. Gew. = 0.864	4.39	3.77	22.7
8.	Toluol, käuf. 108—110° spec. Gew. = 0.866	3.83	3.34	26.1
9.	Toluol, fraction. 108.5—109.5° spec. Gew. = 0.866	3.92	3.41	25.5
10.	Chloroform	2.42	3.61	41.3
11.	Benzol	1.99	1.75	50.3
12.	Aethyläther	1.95	—	50.8
13.	Isobutylalkohol, käuf. spec. Gew. = 0.804	0.285	0.228	352.9
14.	Aceton, fract. Sdp. 55.5—56.5° spec. Gew. = 0.797	0.262	0.209	378.7
15.	Aethylacetat	0.238	—	419.0
16.	Aethylalkohol von 99.5° Tr.	0.219	—	453.6
17.	Amylalkohol, käuf. Siedepunkt 127—129° spec. Gew. = 0.813	0.202	0.164	495.3
18.	Propionsäure	0.165	—	595.3
19.	Propylalkohol	0.141	—	709.4
20.	Methylalkohol, fraction. Sdp. 65.5—66.5° spec. Gew. = 0.798	0.071	0.056	1447.5
21.	Methylformiat	0.060	—	1648.7
22.	Eisessig	0.060	0.063	1668.6
23.	Aethylalkohol von 94.5° Tr.	0.046	—	2149.5
24.	Essigsäureanhydrid	0.025	—	3856.2
25.	Ameisensäure, kryst.	0.013	0.015	7689.2
26.	Aethylalkohol von 75° Tr.	0.0003	—	380000

Wie man aus obigen Zahlen sieht, giebt es einige Flüssigkeiten, in welchen das Paraffin fast unlöslich ist. Berücksichtigt man jedoch zugleich die Löslichkeitsverhältnisse von Paraffin und der flüssigen Petroleumkohlenwasserstoffe in einzelnen Lösungsmitteln und zudem die Preise der letzteren, so muss man zum Schlusse kommen, dass man von vielen oben angeführten Flüssigkeiten nur den Eisessig mit Vortheil zur Trennung des festen (sogen. Gesamtparaffins) von flüssigen Kohlenwasserstoffen in verschiedenen Producten der Petroleum- und Ozokeritindustrie, wie z. B. Erdöl, Leucht-, Blau-, Grün- und Schmieröle, Vaseline u. s. w. anwenden kann.

Es hat sich nämlich aus unseren Untersuchungen ergeben, dass zum vollständigen Lösen von 1 Volum der unten angegebenen flüssigen Producte folgende Volume von Eisessig erforderlich sind:

1 Volum Handelspetroleumsorten erfordern 8—16 Volume Eisessig¹⁾.

1	»	Erdöle	»	15—30	»	»
1	»	Blauöle	»	25—50	»	»
1	»	Grünöle	»	30—60	»	»
1	»	Petroleumrückstände	»	20—50	»	»

Dagegen ist das Vaseline, Ceresin, der Ozokerit und das Paraffin im Eisessig fast unlöslich. Schüttelt man ein flüssiges Petroleumproduct, in welchem feste Kohlenwasserstoffe (Weichparaffin oder Gesamtparaffin) vorhanden sind, gut mit genügender Menge von Eisessig, so gehen die flüssigen Kohlenwasserstoffe in Lösung und das vorhandene Paraffin wird ausgeschieden und kann auf übliche Weise bestimmt werden.

Will man in einer Flüssigkeit, wie Erdöl, Petroleum, Schmieröle, Rückstände u. s. w. das Gesamtparaffin bestimmen, so nimmt man 5—20 ccm (Volum \times spec. Gew. = g) derselben und schüttelt gut mit 100—200 ccm Eisessig und sammelt das ausgeschiedene Paraffin auf dem gewogenen Filter, wäscht 2—3 mal mit Eisessig, dann 2—3 mal mit Alkohol von 75° Tr., trocknet und wägt; oder man löst das auf dem ungewogenen Filter gewaschene Paraffin in Benzin oder Aether, dampft den Aether ab und wägt das Paraffin.

Klebt sich das ausgeschiedene, harzhaltige Paraffin, wie dies bei manchen Erdölen der Fall ist, an den Wänden des Mischcylinders an, so nimmt man auch nach dem Auswaschen mit Eisessig zum Loslösen des Paraffins Aether oder Benzin.

Die angegebene Bestimmungsmethode ist sehr leicht, schnell und so scharf, dass es genügt, nur 2—3 ccm Petroleum, welches nur 2 pCt.

¹⁾ Rigolon, Benzin, Ligroin u. s. w. mischt sich mit Eisessig in jedem Verhältnisse.

Paraffin enthält, zu nehmen, um das Paraffin in demselben mit Sicherheit nachzuweisen. Der Vortheil dieser Paraffinbestimmungsmethode den früheren gegenüber ist die bedeutend grössere Schnelligkeit der Ausführung bei genügender Genauigkeit und grosser Einfachheit. Die beschriebene Bestimmungsmethode kann bei Zimmertemperatur ausgeführt werden und giebt auch ganz brauchbare Resultate.

Um ein Bild von der nach der genannten Methode erreichbaren Genauigkeit zu geben, seien nachstehend die Bestimmungen von Gesammtparaffin in vielen Substanzen angeführt:

		Paraffin		Schmp.
		pCt.		
1.	Controlversuch I.	10.42	10.13 anstatt 10	47°
2.	» II.	4.70	4.54 » 4.58	63°
3.	Handelspetroleum A.	2.08	2.16 » 2.22 ¹⁾	42°
4.	» B.	5.43	5.62 » 5.51	38—40°
5.	Erdöl von Kleczany	18.56	18.45 » 18.58	37°
6.	» » Kryg	21.66	21.53 » —	32—34°
7.	Rückstände von Petroleum A.	22.13	21.93 » —	35—37°
8.	Grünöl A.	25.31	25.29 » 25.40	36—37°
9.	» B.	35.84	35.45 » —	35°
10.	Blauöl A.	17.20	17.01 » 17.32	32°
11.	» B.	13.77	13.28 » 13.50	33°
12.	Schmieröl III.	3.89	4.01 » 4.25	30°
13.	Vaselin G. S. IV.	84.07	84.39 » 84.25	27°

Lemberg (Lwów), den 9. October 1888.

Chem. techn. Laborat. der k. k. technischen Hochschule.

¹⁾ Erwähnt sei hier, dass fast alle Handelspetroleumsorten Paraffin (1—5 pCt.) enthalten, und dass bei Destillation des Erdöls das Paraffin schon bei 180—185° in's Destillat übergeht.

550. A. Hebebrand: Ueber die Einwirkung von Chlor auf
B1-Oxychinolin.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. October.)

Die interessanten Ergebnisse, welche Zincke und Kegel¹⁾ bei ihrer Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf α - und β -Naphthol erhalten haben, sind Veranlassung geworden, im hiesigen Institut gleichartige Versuche mit den Oxychinolinen anzustellen. Man durfte wohl erwarten, dass die B-Oxychinoline in ähnlicher Weise mit Chlor reagiren würden, wie die entsprechenden Naphthole, also unter Bildung von Ketochloriden der Chinolinreihe. Aus diesen letzteren konnten dann durch weitere Umwandlungen, entsprechend den Reactionen der Naphtoketochloride, sowohl indenartige Derivate, als auch Pyridinabkömmlinge sich bilden; auch war die Möglichkeit vorhanden, auf diesem Wege zu gechlorten Chinolinchinonen zu gelangen.

Das B1-Oxychinolin, dessen Untersuchung ich in Angriff genommen habe, giebt in der That ein Ketochlorid, doch weicht dasselbe in seinem allgemeinen Verhalten bedeutend von den Ketochloriden des α -Naphthols ab, und es ist nicht gelungen, dasselbe in ein Chinolininden- oder ein Pyridinderivat überzuführen; sehr leicht, schon ohne Anwendung von Reductionsmitteln geht es dagegen in Derivate des Oxychinolins selbst über.

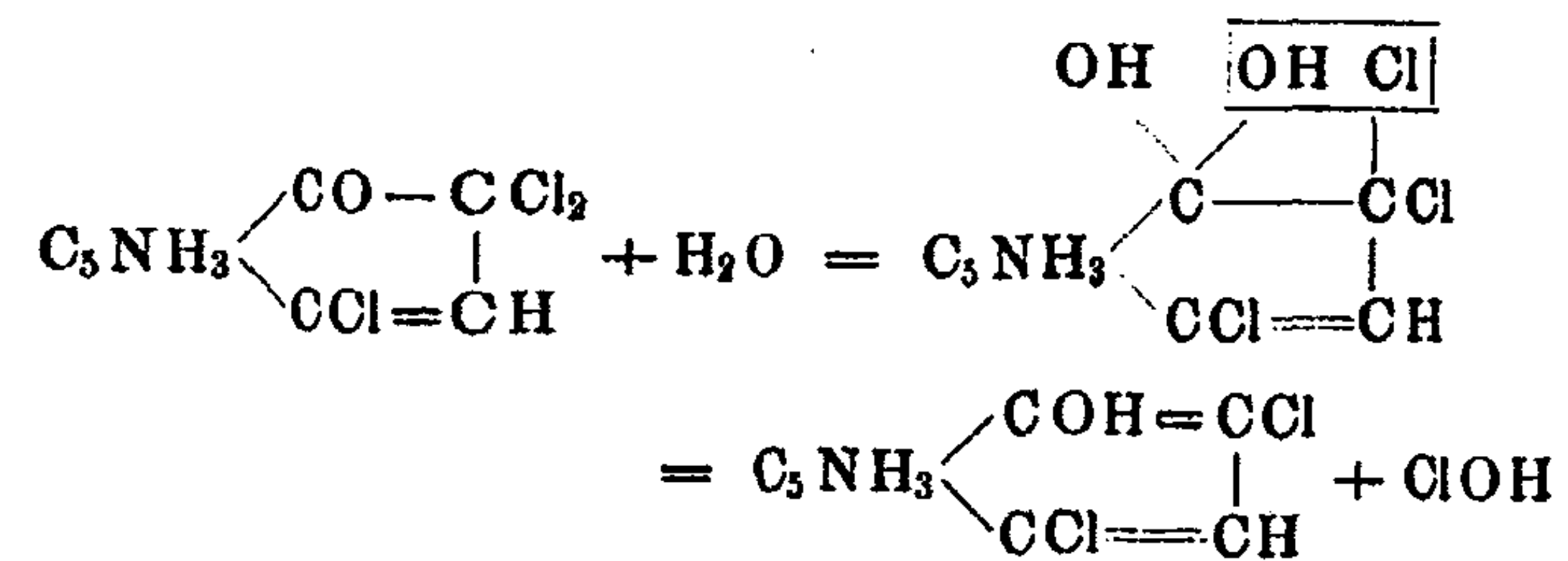
Nach meinen Beobachtungen verlaufen die Reactionen in folgender Weise:

Beim Einleiten eines kräftigen Chlorstromes in kühl gehaltene Eisessiglösung von B1-Oxychinolin entsteht als Endproduct ein Trichlorketochinolin $C_5NH_3 < \begin{matrix} CO - CCl_2 \\ CCl = CH \end{matrix}$ basischer Natur, während

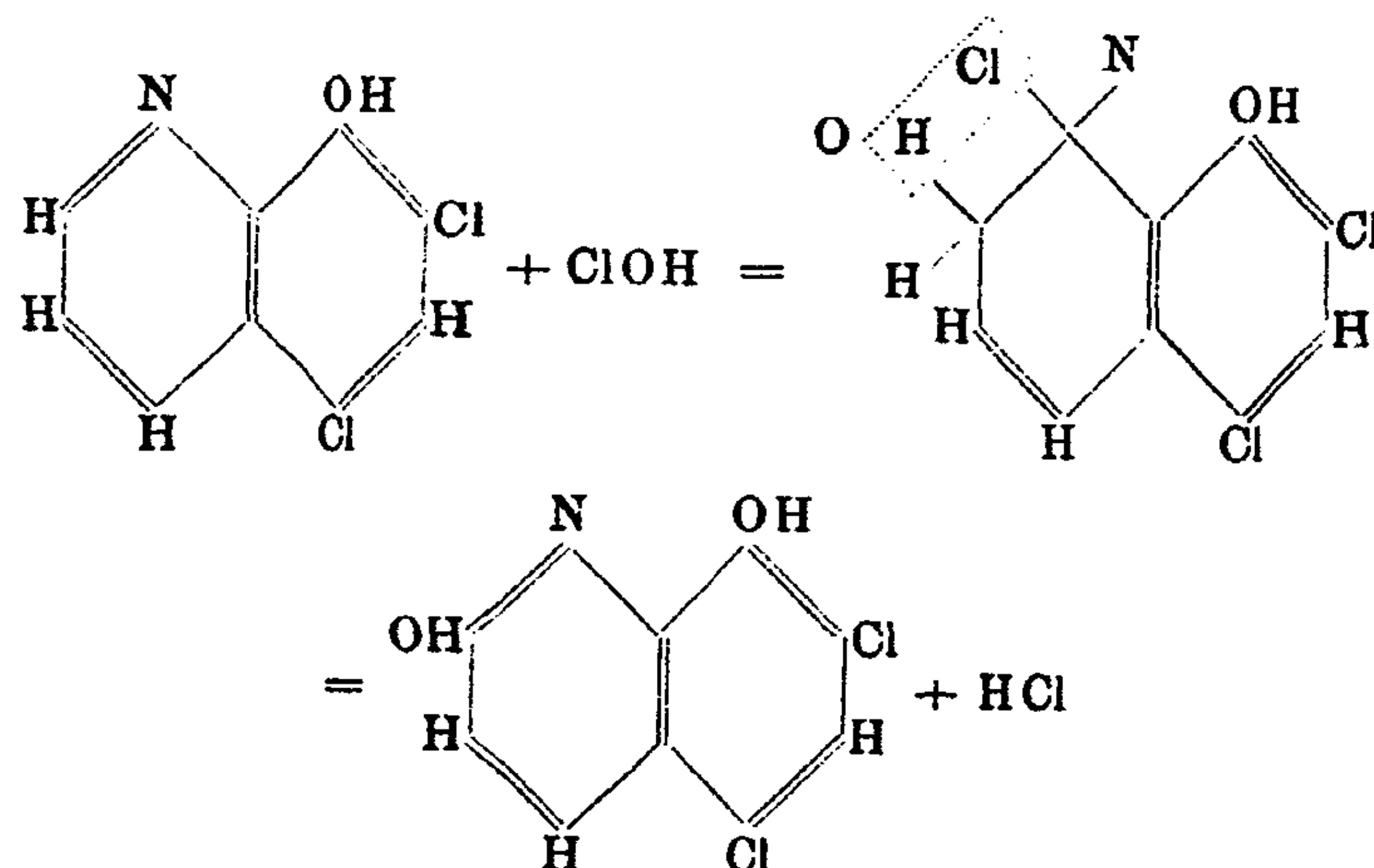
beim α -Naphthol unter gleichen Verhältnissen ein Pentachlorketon entsteht. Als Zwischenproducte bilden sich Monochloroxychinolin und Dichloroxychinolin, welches unter diesen Umständen keiner weiteren Substitution unterliegt, sondern in das Ketoderivat übergeht. Eine weitere Addition von Chlor lässt sich hier nur durch Erhitzen mit Braunstein und Salzsäure im geschlossenen Rohr erreichen, die entstehenden Producte sind aber so zersetzlich, dass auf das Vorhandensein des Pentachlorids nur aus der Analyse seines Platinsalzes geschlossen werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1030 und mündliche Mittheilungen.

Das Trichlorketochinolin ist leicht zersetzlich. Beim Kochen mit Wasser, Alkoholen und verdünnten Säuren spaltet sich unterchlorige Säure ab, und es entsteht Dichloroxychinolin:



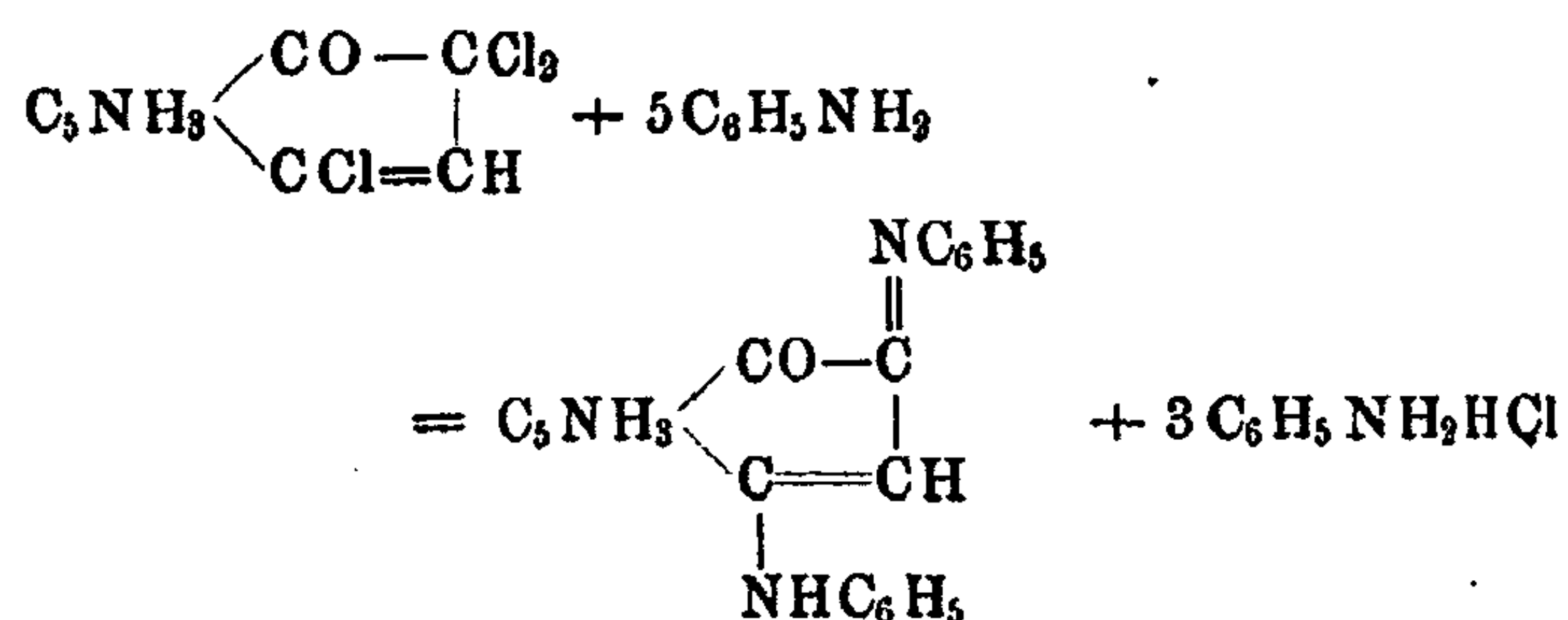
Neben dem Dichloroxychinolin entsteht beim Kochen mit Methylalkohol noch ein Dichlordioxychinolin, mit Aethylalkohol ein Aethoxydichloroxychinolin. Diese Körper sind als Carbestylderivate aufzufassen, und beruht ihre Bildung auf der oxydirenden Wirkung der unterchlorigen Säure auf Dichloroxychinolin, wie sie beim Chinolin und Derivaten bereits mehrfach beobachtet worden ist¹⁾. Man kann annehmen, dass zuerst ein Additionsproduct entsteht, welches unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Carbestylderivat übergeht.



Gegen Anilin zeigt das Trichlorketochinolin genau das Verhalten des entsprechenden Naphtolderivates, und ist diese Reaction insofern von Wichtigkeit, als dadurch die Constitution dieser Ver-

¹⁾ Erlenmeyer und Rosenhek, diese Berichte XVIII, 3295; A. Einhorn und R. Lauch, Ann. Chem. Pharm. 243, 342.

bindungen klar gelegt wird. Es entsteht, indem alles Chlor austritt, Anilidochinolinchinonanilid:



Das mit Braunstein und Salzsäure erhaltene Pentachlorketochinolin ist, wie bereits erwähnt, sehr zersetzlich. Es geht sehr leicht in ein Trichloroxychinolin über, welchem nach dieser

Bildungsweise die Formel $\text{C}_5\text{NH}_3 \begin{cases} \text{COH}=\text{CCl} \\ \text{C}=\text{CH} \\ \text{C}=\text{CH} \end{cases}$ zukommen dürfte.

Dasselbe Trichloroxychinolin wird auch erhalten beim Kochen der chlorhaltigen Mutterlauge von der Darstellung des Trichlorketochinolins. In derselben kann ein Pentachlorketochinolin nicht enthalten sein, da sie alle Reactionen des Trichlorketoderivates zeigt, besonders aber mit Sulfit nicht Trichloroxychinolin, sondern das Dichlorid gibt. Die Bildung des Trichloroxychinolins beruht demnach auf der vorherigen Bildung von Dichlorderivat und späterer Substitution, welche aber erst in der Wärme stattfindet.

Monochloroxychinolin, $\text{C}_5\text{NH}_3\text{C}_4\text{H}_2\text{ClOH}$.

Diese Verbindung entsteht in geringer Menge, wenn in gut gekühlte Lösungen von 5 g Oxychinolin in 30 g Eisessig Chlor eingeleitet wird. Das zuerst sich ausscheidende Reactionsproduct ist freies Dichloroxychinolin, welches aus der grünen, noch unverändertes Oxychinolin enthaltenden Lösung in dünnen verfilzten Nadeln ausfällt. In diesem Stadium der Reaction konnte Monochloroxychinolin nicht nachgewiesen werden. Dasselbe scheidet sich erst beim weiteren Einleiten von Chlor ab; hierbei geht das ausgeschiedene Dichloroxychinolin in gelbes salzsaures Salz über, während ein Theil des noch unangegriffenen Oxychinolins salzsaures Monochloroxychinolin bildet. Sobald die letzten grünen Theilchen in der Reactionsmasse verschwunden waren, wurde die Chlorirung unterbrochen und die Flüssigkeit abgesaugt. Der gelbe Rückstand wurde zur Entfernung des salzsauren Dichloroxychinolins mit Alkohol gut ausgewaschen und das rückständige Salz in heisser verdünnter Salzsäure gelöst. Aus der gelben Lösung wurde durch Fällen mit Soda und Umkrystallisiren des erhaltenen Niederschlages aus Methylalkohol

und Benzin Monochloroxychinolin in weissen, bei 129—130° schmelzenden Nadelchen erhalten. Eine Chlorbestimmung ergab:

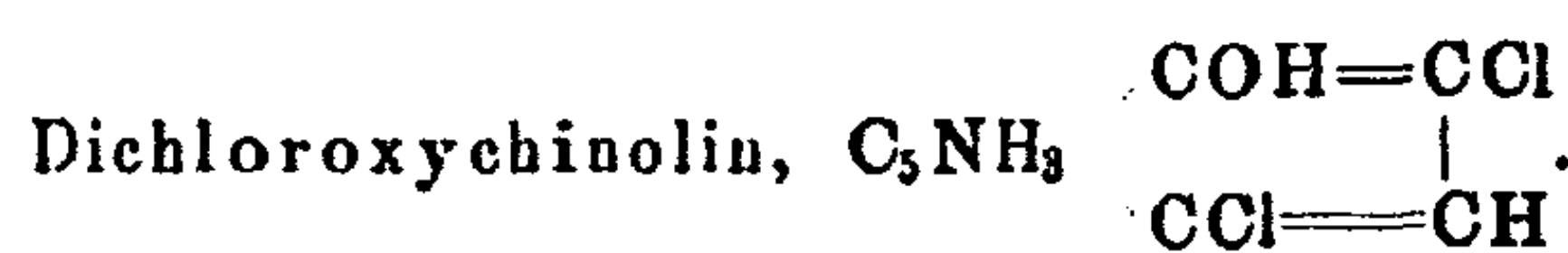
	Gefunden	Berechnet
Cl	19.5	19.7 pCt.

Das sehr beständige salzsaure Salz bildet kleine gelbe Nadelchen, ist in Alkohol und heissem säurehaltigen Wasser ziemlich leicht löslich, schmilzt bei 253° und sublimirt in compacten Kryställchen. — Das Platindoppelsalz bildet gelbe, theilweise zu Warzen vereinigte Nadelchen, welche in kaltem säurehaltigen Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind. Das über Kali getrocknete Salz verliert bei 110—120° 2 Mol. Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_9H_8NOCl \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.
H ₂ O	4.3	4.5 pCt.
Pt	25.3	25.3 »

für getrocknete Substanz.

Aus dem Verhalten gegen Chlor, mit welchem es sehr leicht Dichloroxychinolin bildet, ergibt sich, dass das Chloratom entweder in der Para- oder Orthostellung zur Hydroxylgruppe steht.



Wird Chlor in eine nicht gekühlte, zehnprocentige Eisessiglösung von Oxychinolin eingeleitet, so geht die dunkle Farbe der Lösung bald in eine weingelbe über unter Lösung etwa entstandener grüner Flocken. Die Chlorirung wird jetzt unterbrochen, die Lösung in Wasser gegossen und die krystallinische Abscheidung aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Lange, feine, verwobene Nadeln, welche in heissem Benzin, Benzol mässig, in Alkohol und Eisessig in der Wärme leicht, bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich sind. Schmelzpunkt 179—180°.

	Gefunden	Berechnet
C	49.9	50.4 pCt.
H	2.5	2.3 »
Cl	33.4	33.1 »

Dasselbe Dichloroxychinolin wird auch erhalten durch Zersetzung des Trichlorketochinolins mit saurem schwefligsauren Natrium, oder durch Kochen desselben mit Alkohol oder verdünnten Säuren. In mehr oder weniger geringer Menge bildet es sich bei allen Umsetzungen des Trichlorketochinolins¹⁾.

¹⁾ Nach den Angaben von Einhorn und Lauch (Ann. Chem. Pharm. 243, 361) scheint sich dieses Dichloroxychinolin auch bei der Einwirkung von Hypochlorit auf eine alkoholische Oxychinolinlösung zu bilden.

In seinem Verhalten zeigt das Dichloroxychinolin sowohl basischen wie phenolartigen Charakter. Von Alkalilauge wie Säuren wird es leicht mit gelber Farbe gelöst; doch sind die Salze leicht zersetzlich, sodass es nicht gelang, sie durch Umkrystallisiren zu erhalten, indem freies Dichloroxychinolin beim Erkalten concentrirter Lösungen abgeschieden wurde. Stark saure Lösungen werden durch Wasser gefällt. — Das Chlorhydrat wurde durch Verdunstenlassen seiner sauren Lösung in langen gelben Nadeln erhalten. Das Platindoppelsalz fällt aus heissen salzsauren Lösungen in langen orangefarbenen Nadeln aus. Dasselbe verliert bei 120° 2 Mol. Wasser.

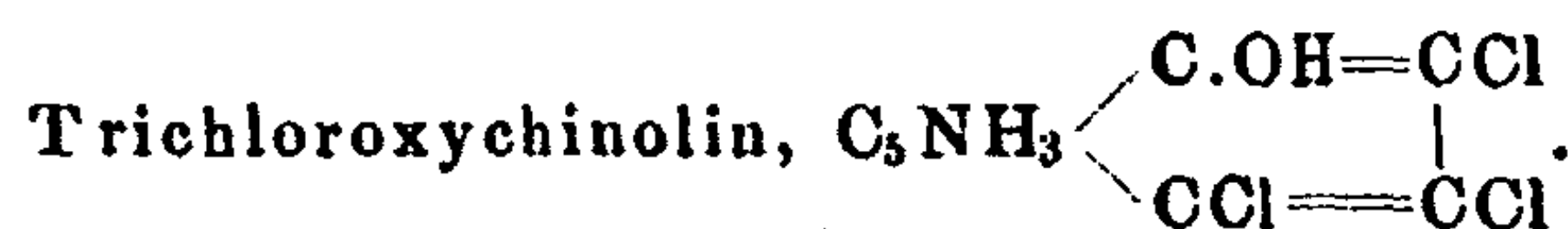
	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5NOCl_2 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
H ₂ O	4.1	4.1 pCt.
Pt	22.1; 22.2	22.2 „

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird eine sehr leicht zersetzliche Acetylverbindung gebildet. Durch Behandeln des Reactionsproductes mit Wasser wird Dichlorid regenerirt, ebenso durch längeres Kochen mit Eisessig. Die Substanz wurde rein erhalten durch mehrmalige Krystallisation des aus dem überschüssigen Essigsäureanhydrid ausgeschiedenen Rohproductes mit Benzin. Kleine weisse Kryställchen, welche bei 97—98° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_4NCl_2O \cdot COCH_3$
Cl	27.8	27.6 pCt.

Wird das Dichlorid in Chloroformlösung weiter mit Chlor behandelt, so entsteht Trichlorketochinolin, welches durch Schmelzpunkt und Anilinreaction erkannt wurde. Mit Eisenchlorid giebt die salzsaure Lösung des Dichloroxychinolins einen schwarzen Niederschlag. Salpetersäure giebt kein Chinonderivat.

Die Constitution des Dichlorids, C_5NH_3 $\begin{matrix} \text{COH}=\text{CCl} \\ | \\ \text{CCl}=\text{CH} \end{matrix}$, ergibt sich aus der des Trichlorketochinolins.



Das letzte Product der Einwirkung von Chlor auf Lösungen von Oxychinolin ist Trichlorketochinolin, während die Bildung eines Trichlorsubstitutionsproductes direct nicht beobachtet werden konnte. Leicht erhält man es durch Kochen der chlorhaltigen Mutterlauge vom Trichlorketochinolin. Die hell weingelbe Farbe der Lösung geht dabei in Roth über, und beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus

Eisessig unter Zusatz von Thierkohle rein erhalten wurde. Durch Zersetzung der salzsauren Lösung des Pentachlorids mit Natriumbisulfit oder Wasser entsteht ebenfalls Trichloroxychinolin. Wie das Dichlorid, bildet es lange weisse, wollig verfilzte Nadeln, welche sich durch schwerere Löslichkeit vom ersteren unterscheiden.

	Gefunden	Berechnet
C	43.6	43.6 pCt.
H	1.7	1.6 »
Cl	42.1	42.7 »

Trichloroxychinolin schmilzt bei 213 — 214°. In Alkohol und kaltem Eisessig ist es schwer, in heissem leicht löslich. Auch in verdünnten Säuren ist es schwerer löslich als das Dichlorid. Von heisser Sodalösung wird es nicht zersetzt; die Lösung giebt beim Erkalten bei 270° schmelzendes Natriumsalz. Trichloroxychinolin-kalium, durch Kochen mit concentrirter Kalilauge erhalten, bildet strahlig krystallinische Kügelchen. Mit Anilin findet keine Reaction statt. Die Py₂-Stellung scheint demnach nicht besetzt zu sein, was auch aus der Beständigkeit des Chlorids gegen Alkali hervorgeht. In concentrirten Säuren ist das Trichlorid leicht löslich; auf Wasserzusatz wird es wieder ausgefällt. Das salzsaure Salz, durch Verdunstenlassen der salzsauren Lösung erhalten, bildet gelbe Nadelchen, das Platindoppelsalz, aus verdünnter Salzsäure krystallisirt, orange-farbene, lange Nadeln, welche erst bei 140—150° 2 Moleküle Wasser verlieren.

Bei 100 — 120° resp. 120 — 130° getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
		für $(C_9H_4NOCl_3HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
Pt	20.7 20.7	20.7 pCt.

Beim Erhitzen auf 140 — 150° verwitterten die orangefarbenen Nadeln unter Bildung des wasserfreien gelben Salzes.

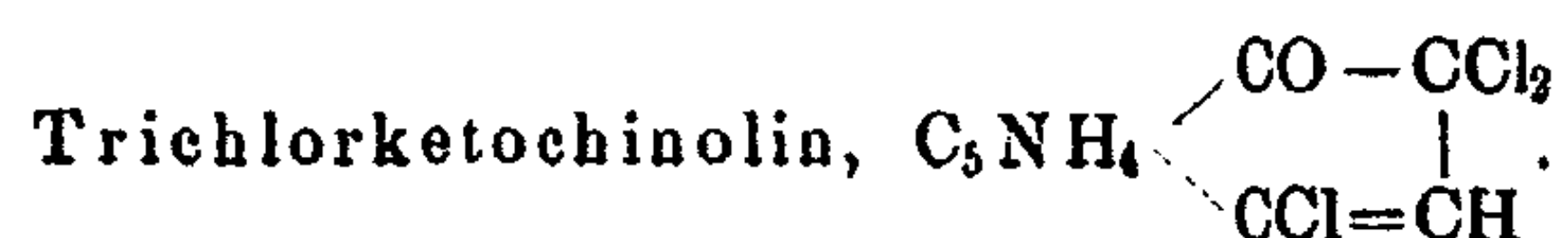
	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.9	3.8 pCt.

Acetyltrichloroxychinolin bildet sich leicht beim Kochen des Trichlorids mit Essigsäureanhydrid. Beim Erkalten scheiden sich kurze dicke Säulchen ab, welche beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid dünne, durchsichtige, schön ausgebildete Schwalbenschwanzwillinge geben, die an der Luft schnell verwittern. Schmelzpunkt 172—173°. Die Verbindung ist leicht zersetzlich.

	Gefunden	Berechnet
Cl	36.0	36.5 pCt.

Wird in Chloroform suspendirtes Trichloroxychinolin mit Chlor behandelt, geht es bald in Lösung. Die sich aus derselben aus-

scheidende gelbe, pulverige Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, schmilzt bei 175° unter starker Zersetzung. Beim Kochen mit Alkohol wird Trichloroxychinolin zurückgebildet. Mit Anilin in alkoholischer Lösung tritt tief braunrothe Färbung ein. Es scheint ein Chloradditionsproduct, vielleicht ein Tetrachlorketon vorzuliegen, dessen Untersuchung vorläufig zurückgestellt wurde.



Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Oxychinolinlösungen ist Trichlorketochinolin, durch Oxydation aus dem Dichloroxychinolin hervorgegangen. Der durch Einleiten von Chlor in kalt gehaltene Eisessiglösungen bis zur Sättigung erhaltene dicke, fast weisse Krystallbrei wird gut abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und sofort weiter verarbeitet, da das Rohproduct sehr leicht zersetzlich, hygroskopisch und lichtempfindlich ist.

Beim Trocknen über Kali und Schwefelsäure findet schon Zersetzung statt, wie Schmelzpunktsbestimmungen zeigten. Frische, zwischen Fliesspapier getrocknete Substanz schmilzt bei 93 — 95° zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche bei 100—120° unter Gasentwicklung zersetzt wird; die wieder fest gewordene Substanz schmilzt dann bei 170 — 180° unter starker Zersetzung. Ueber Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz zeigt dieses Verhalten nicht mehr, indem sie erst bei 160° sich zu zersetzen beginnt und bei 180° schmilzt. Das Reactionsproduct zeigt noch basische Eigenschaften, indem es sich in mässig verdünnter Salzsäure leicht auflöst. Bei Anwendung geringer Mengen Flüssigkeit erstarrt die Lösung bald zu einem weissen Krystallbrei. Filtrirt man die concentrirte saure Lösung und lässt im Vacuum abdunsten, so wird schon als erste Ausscheidung in Folge von Zersetzung Dichloroxychinolin gebildet. Beim Erwärmen mit den verschiedensten Lösungsmitteln wird das Trichlorketochinolin zersetzt, meist unter Bildung von Dichloroxychinolin. Glatt wird letzteres gebildet bei der Reduction mit Natriumbisulfit.

Anilin bewirkt die Bildung von Anilidochinolinchinonanilid. Mit Wasser übergossen wird das Rohproduct ölig. Platinchlorid gibt ein sehr leicht lösliches Doppelsalz, welches beim Abdunsten im Vacuum wie beim Kochen ein Gemisch von Platinsalzen gibt, von denen das in grösster Menge entstandene für das Doppelsalz des Dichloroxychinolins stimmende Zahlen gab.

Es wurde auf verschiedenen Wegen versucht, das rohe Trichlorketochinolin, welches ein salzsaures Salz zu sein scheint, zu reinigen. Gut ausgewaschene frisch bereitete Substanz wurde in kaltem Alkohol gelöst und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur an einem gut

ziehenden Ort der Verdunstung überlassen. Es wurden dicke, gelblichweisse Krystalle erhalten, welche durch Schlemmen mit Alkohol von zu gleicher Zeit entstandenen kleiner krystallisirten Beimengungen getrennt wurden. Die zerriebenen Krystalle wurden über Schwefelsäure, gegen Licht geschützt, getrocknet. Beim Schmelzen zeigte die Substanz das Verhalten der frisch bereiteten.

Die Analyse ergab:

Gefunden		Berechnet für C_5NH_3
		$\begin{array}{l} \text{CO}-\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CCl}=\text{CH} \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O}$
C	34.7	33.8 pCt.
H	3.1	2.8 »
Cl	43.5	44.1 »
N	5.3	4.4 »

Die gefundenen Zahlen stimmen für ein, durch wenig Dichloroxychinolin verunreinigtes salzsaures Trichlorketochinolinhydrat. Bei einem anderen Versuch wurde durch Abdunstenlassen der stark salzsauren alkoholischen Lösung eine geringe Menge wasserheller Säulchen erhalten, welche bei $100 - 102^\circ$ unter Zersetzung schmolzen und für Chlor stimmende Zahlen gaben.

Gefunden	Berechnet
Cl 44.2	44.1 pCt.

Demnach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Rohproduct salzsaures Salz ist. Durch Zusatz von Wasser wird das Trichlorketochinolin ölig abgeschieden, und kann man durch Lösen des ausgeschiedenen Oeles in Aether, Trocknen desselben mit Chlorcalcium und Abdunsten im Vacuum über Schwefelsäure säure- und wasserfreies Trichlorketochinolin erhalten. Die ausgeschiedenen 1—2 cm langen, dünnen, spröden, weingelben Prismen wurden durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Benzin gereinigt. Es wurden glänzende, schwach gelbliche Nadeln erhalten, welche sich unzersetzt aufbewahren lassen und in Benzol, Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Sie zeigten alle Reactionen des Rohproductes. Bei 98° schmilzt die Substanz, die Schmelze wird nicht wieder fest, bräunt sich bei 130° und wird bei 170° unter starker Gasentwicklung vollständig zersetzt.

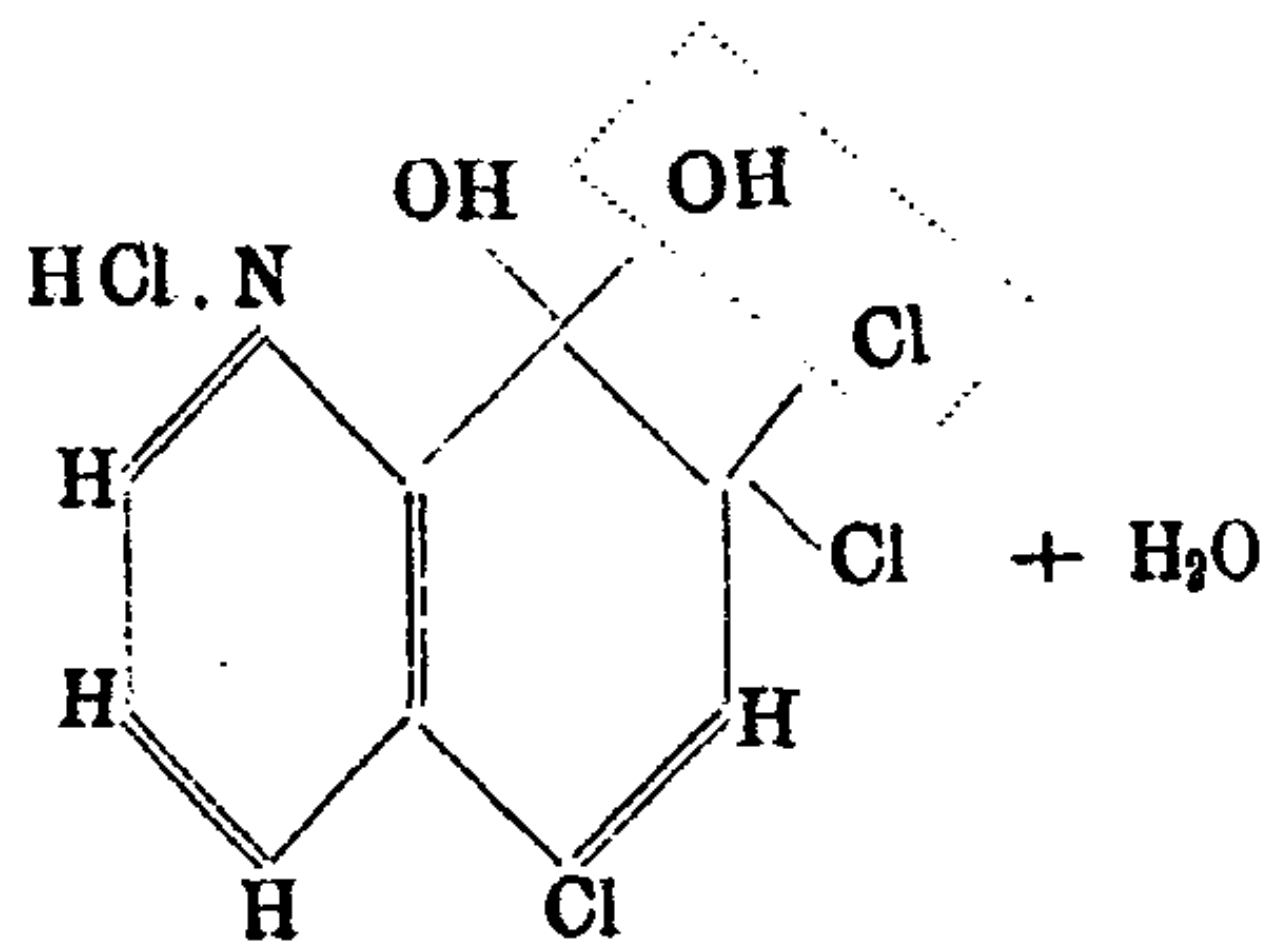
Die Analyse ergab für freies Trichlorketochinolin stimmende Zahlen.

Gefunden	Berechnet
C 44.1	43.5 pCt.
H 2.0	1.6 »
N 6.0	5.6 »
Cl 42.7	42.7 »

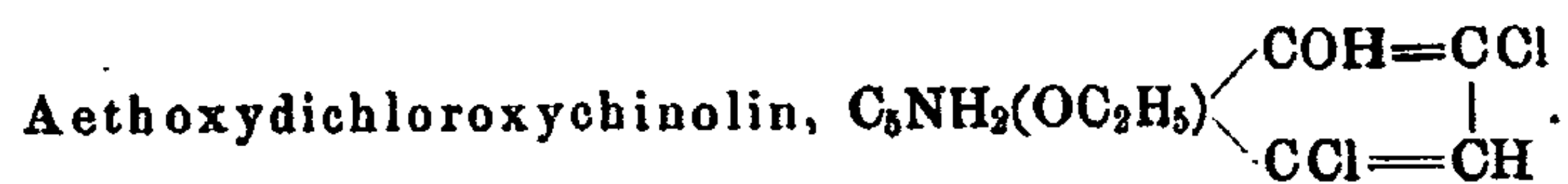
Die Bindung des Wasser in dem Trichlorketochinolinhydrat kann in verschiedener Weise gedacht werden. Entweder ist dasselbe als Krystallwasser vorhanden, oder aber, wie bereits bei verschiedenen Ketochloriden beobachtet worden ist, zum Theil der Carbonylgruppe angelagert:



Dem salzsauren Trichlorketohydrat kann die folgende Formel gegeben werden:



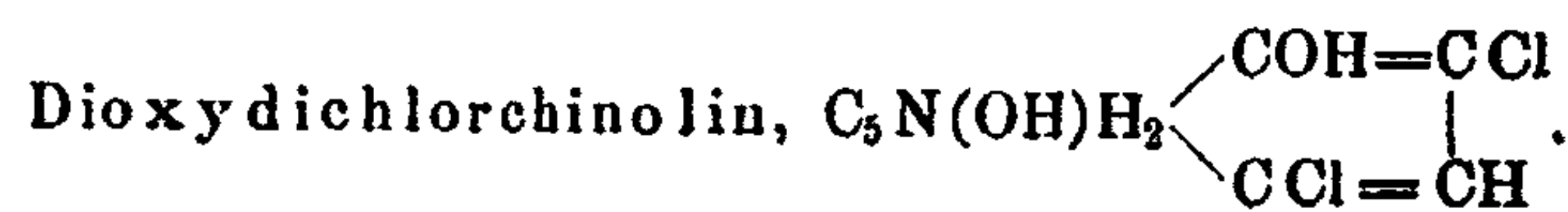
Eine derartige Constitution würde auch die grosse Unbeständigkeit des Hydrats gegenüber dem wasserfreien Trichlorketochinolin erklären, indem die so leicht bewirkte Bildung des Dichloroxychinolins auf die Abspaltung der unterchlorigen Säure zurückzuführen ist. Die letztere konnte bei allen Zersetzungen leicht nachgewiesen werden; dass sie zugleich auch eine oxydirende Wirkung auszuüben vermag unter Bildung von Dioxydichlorchinolin, wurde bereits oben hervorgehoben.



Wird eine äthylalkoholische Lösung von frisch bereitetem Trichlorketochinolin 1—2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, so findet beim Erkalten Abscheidung einer Krystallmasse statt, welche zum grössten Theil aus Dichloroxychinolin besteht neben sehr wenig Trichloroxychinolin und einer niedriger schmelzenden Substanz, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol rein erhalten werden kann. — Lange, sehr dünne, weisse wollige Nadeln, welche bei 150—151° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich sind. Die Analyse der schwer verbrennlichen Substanz wurde mit gepulvertem chromsauren Blei ausgeführt und ergab für den Aethyläther eines Dioxydichlorchinolins stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	51.0	51.2 pCt.
H	3.7	3.5 »
Cl	27.4	27.4 »

Die Basicität der Substanz ist im Vergleich mit den Derivaten des Monooxychinolins bedeutend geringer. Die Lösung in concentrirter Salzsäure wird auf Wasserzusatz wieder gefällt. Durch Zusatz von Säuren zu in Alkohol suspendirter Substanz wird dieselbe nicht leichter löslich; die sauren Lösungen zeigen keine gelbe Farbe. Die Lösung in heisser alkoholischer Natronlauge scheidet beim Erkalten schwammiges Natronsalz ab. — Beim zweistündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 110—120° wird unter Abspaltung von Chloräthyl eine klare Lösung erhalten, welche auf Wasserzusatz einen weissen, flockigen Niederschlag giebt von

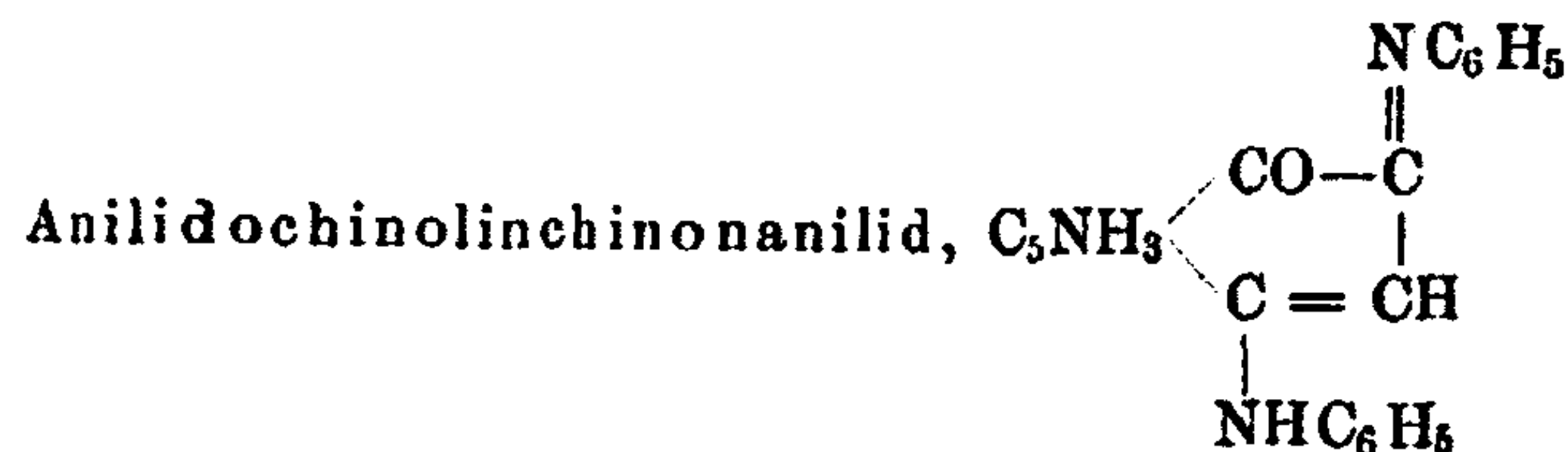


Durch Umkrystallisiren aus Alkohol werden kleine, bei 278° schmelzende Nadeln erhalten. Derselbe Körper wird gebildet, wenn an Stelle des Aethylalkohols Methylalkohol zur Zersetzung des Trichlorketochinolins verwandt wird. Dioxydichlorchinolin ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich, als die Chloride des Monooxychinolins und kann dadurch von denselben leicht getrennt werden. Aus Methylalkohol krystallisirt es in wasserhellen, methylalkoholhaltigen Nadeln, welche bald verwittern.

Es entsteht, wie der Aethyläther, nur in geringer Menge. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_3N(OH)_2Cl_2$
C	47.1	47.2 pCt.
H	2.4	2.2 »
Cl	30.5	30.6 »

Die verschiedene Wirkung des Methyl- und Aethylalkohols muss auf die verschiedene Beständigkeit der Unterchlorigsäureäther zurückgeführt werden, welche sich bei der Zersetzung des Trichlorketohydrates bilden und auf Dichloroxychinolin einwirken, wie bereits ausgeführt wurde (vergl. vorne).



Eine sehr charakteristische Reaction zeigt das rohe wie reine Ketchlorid mit Anilin. Wird ersteres in viel kaltem Alkohol gelöst

und ein Ueberschuss Anilin zugegeben, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tiefroth unter starkem Erwärmen und scheidet nach einiger Zeit rothe, goldglänzende kleine Blättchen ab. Nach dem Absaugen und Auswaschen kann die Substanz durch Krystallisation aus Eisessig-Alkohol in sehr schönen langen Nadeln erhalten werden.

Bei der Darstellung grösserer Mengen ist stark zu verdünnen und die heftige Reaction durch Wasserkühlung zu mindern. — Das Anilid ist chlorfrei, schmilzt bei 222° und zeigt die Eigenschaften einer schwachen Base, indem sich die Salze schon durch Wasser zersetzen. Angesäuertes Wasser löst es mit tief blauvioletter Farbe. In reinem Wasser ist es unlöslich, in Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich. Die Analyse ergab, dass an Stelle der 3 Atome Chlor 2 Anilinreste eingetreten sind.

	Berechnet	Gefunden
C	77.3	77.5 pCt.
H	4.7	4.6 »
N	13.0	12.9 »

Dem Anilidonaphtochinonanilid¹⁾, welches in ähnlicher Weise aus dem Trichlorketonaphtalin entsteht²⁾, ist es zum Verwechsell ähnlich, was für die Constitution des Trichlorketochinolins von Wichtigkeit ist.

Das Chlorhydrat bildet, aus angesäuertem Alkohol erhalten, kleine, dunkle, goldglänzende Nadelchen. Die leichte Zersetzlichkeit des Salzes verursachte, dass bei den Analysen 1—1.5 pCt. Chlor zu wenig gefunden wurde; doch erhellt aus denselben, dass die Base einsäurig ist. Ein Platindoppelsalz konnte nicht erhalten werden. Das Chlorzinkdoppelsalz bildet eine nicht krystallisirende braunschwarze Masse. Das Pikrat bildet, aus alkoholischer Lösung erhalten, dunkel kupferfarbene Nadeln. Die Analyse ergab 15.5 pCt. Stickstoff, die Theorie verlangt 15.2 pCt. Das Acetat, aus fünfzigprocentiger Essigsäure erhalten, bildet broncefarbene Nadelchen, welche bei 199° schmelzen und durch Wasser sehr leicht zersetzt werden.

Gegen Alkalien zeigt das Anilid eine grosse Beständigkeit; längeres Kochen mit alkoholischem Kali oder concentrirtem wässrigen Kali bewirkt keine Veränderung. Leicht wird es dagegen von Säuren angegriffen, indem Anilin abgespalten wird. Zahlreiche Versuche, die Spaltungsproducte — wohl Oxychinolinchinon und dessen Monanilid — zu fassen, gelangen nicht. Nach einstündigem Erhitzen mit der zehnfachen Menge concentrirter Salzsäure im Rohr auf 110° oder durch Kochen am Rückflusskühler, bis die Lösung grün geworden war, wurde beim Erkalten eine goldgelbe, krystallinische Substanz erhalten,

¹⁾ Th. Zincke, diese Berichte XV, 481.

²⁾ Th. Zincke und Kegel, diese Berichte XXI, 1039.

welche sich durch ausserordentlich leichte Löslichkeit auszeichnete. Es gelang nicht dieselbe zu reinigen. In Alkalien und Säuren leicht löslich, konnte sie aus den Lösungen nicht wieder erhalten werden. Beim Eindampfen der sauren Lösung trat Zersetzung ein. Versuche die freien Basen mit Kaliumbicarbonat oder Natriumacetat abzuscheiden, ergaben wohl pulverige röthliche Niederschläge, indess zersetzten sich dieselben beim Umkrystallisiren. Nur in geringer Menge wurden graugrüne Producte abgeschieden, welche krystallinisches salzsaures Salz gaben. Bei einigen Versuchen wurden sehr schöne, grosse, federartige, rothe Krystalle erhalten, welche gelbgrünen Reflex zeigten, aber bald verwitterten.

Pentachlorketochinolin.

Ein Pentachlorketoderivat des Naphtalins erhält man durch Stehenlassen einer mit Chlor gesättigten Eisessiglösung des α -Naphtols. Beim Chloriren des Oxychinolins ist das Endproduct nur Trichlorketochinolin. Versuche durch weiteres Einleiten in eine mit Salzsäure versetzte Eisessiglösung von Trichlorketochinolin letzteres weiter zu chloriren, gelangen nicht. Dagegen gab die Chlorirung im geschlossenen Rohr ein Resultat, indem ein äusserst leicht zersetzlicher Körper erhalten wurde, der bislang nur in Form des Platinsalzes isolirt werden konnte. —

5 g frisch bereitetes, gut abgesaugtes, salzsaures Trichlorketochinolinhydrat wurden mit 3.5 g gepulvertem Braunstein und 18 g concentrirter Salzsäure im Rohr auf 140—150° 6 Stunden lang erhitzt. Die erhaltene klare gelbe Lösung wurde durch Filtration von einem dicken, öligen Product getrennt. Die Lösung gab beim Versetzen mit Wasser, wie bei der Reduction mit Natriumbisulfit Trichloroxychinolin. Mit Anilin fand keine Reaction statt. Mit Platinchlorid entstand sofort ein strohgelber Niederschlag, welcher sich durch seine Eigenschaften wie durch Zusammensetzung von dem Doppelsalz des Trichloroxychinolins unterschied. Die Analyse stimmte für ein Doppelsalz des Pentachlorketochinolins.

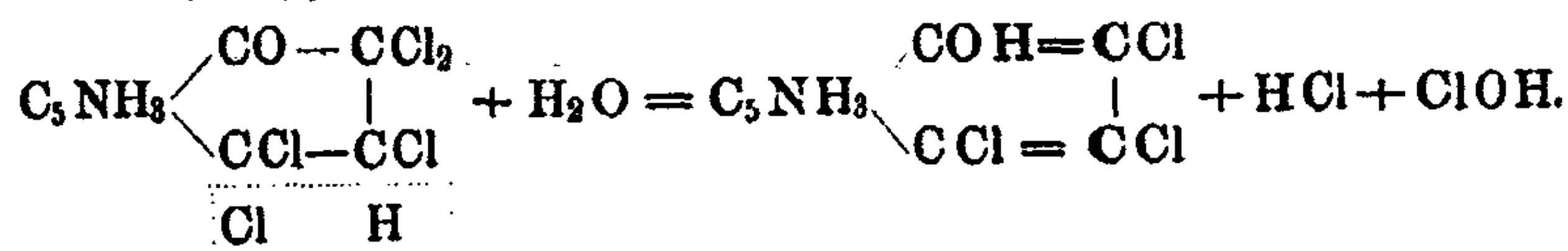
	Berechnet
Gefunden	für $\left(\text{C}_6\text{NH}_3 \begin{array}{l} \text{CO} - \text{C} \text{Cl}_2 \\ \text{CCl}_2 = \text{CCl} \end{array} \cdot \text{HCl} \right)_2 \text{PtCl}_4$.
18.8	18.6 pCt.

Beim Umkrystallisiren, sowie auch beim Trocknen verliert das Salz augenscheinlich Chlorwasserstoff und geht in das Salz eines Tetrachlorketochinolins über, was mit dem Verhalten des Pentachlorketohydronaphtalins insofern übereinstimmt, als auch dieses leicht Chlorwasserstoff abgibt. Bei 110—120° verlor das Salz 7.3 pCt. an Gewicht, während sich für 1 Molekül Salzsäure 6.9 pCt. berechnen.

Die Analyse des getrockneten (I) wie des umkrystallisirten Salzes (II) ergab:

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für $(C_5NH_3 \begin{matrix} CO - CCl_2 \\ CCl = CCl \end{matrix} \cdot HCl)_2 PtCl_4$
Pt	20.3	19.9
		19.9 pCt.

Die Zersetzung des Pentachlorketochinolins mit Wasser zu Trichloroxychinolin lässt sich leicht erklären. Chlorwasserstoff wird abgespalten, die Gruppe $-CO-CCl_2-$ geht durch Aufnahme von Wasser und Abspaltung von unterchloriger Säure in die Chloroxygruppe über, und es resultirt Trichloroxychinolin:



551. H. v. Pechmann und K. Wehsarg:
Ueber Dinitrosoaceton.¹⁾

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

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die folgenden Zeilen enthalten einige weitere Beiträge zur Kenntniss des Dinitrosoacetons, welche an den kurzen Bericht über Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers²⁾ anknüpfen.

¹⁾ Die Versuche, welche dieser und der folgenden Abhandlung zu Grunde liegen, sind in den Jahren 1886/87 von Karl Wehsarg ausgeführt, ihre Publication durch den Tod des letzteren verzögert worden. Karl Wehsarg aus Wörrstadt ist am 26. März 1887 zu Offenbach a./M. in Folge eines Herzschlages verschieden. Der Verstorbene, welcher einige Zeit in Gemeinschaft mit mir gearbeitet hat, war nach seinem kurz vorher erfolgten Eintritt in die Technik eben damit beschäftigt, die letzte Hand an seine Doctordissertation zu legen, als ihm ein plötzlicher Tod ein vorzeitiges Ende bereitete.

Bei der Sichtung des vorliegenden Versuchsmateriales und der Ergänzung unvollendeter Details habe ich mich der Unterstützung der Herren Dr. M. Philip und Dr. A. Nieme, welchen ich hiermit bestens danke, zu erfreuen gehabt.

H. v. Pechmann.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2465.

Spaltung des Dinitrosoacetons.

In der citirten Mittheilung findet sich die Angabe, dass Dinitrosoacetone beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Blausäure und Wasser zerfällt, und dass eine ähnliche, geradezu stürmisch verlaufende Zersetzung durch Säuren hervorgerufen wird. Die erwähnten Spaltungsproducte sind aber keineswegs die einzigen, welche sich bilden. Dampft man nämlich eine wässrige Lösung von Dinitrosoacetone wiederholt und bis zum Verschwinden des Blausäuregeruches ein, so hinterbleibt eine braungefärbte, sauer reagirende Krystallmasse, welche grösstentheils aus primärem Ammoniumoxalat besteht und nach der Gleichung: $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NOH}) = \text{COONH}_4 \cdot \text{COOH} + \text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$ entstanden sein dürfte. Diese unter den angegebenen Bedingungen nebenher verlaufende Spaltung des Nitrosokörpers wird zur Hauptreaction, wenn man statt Wasser Eisessig darauf einwirken lässt, nur mit dem Unterschiede, dass man dann Oxaminsäure statt saures Ammoniumoxalat erhält.

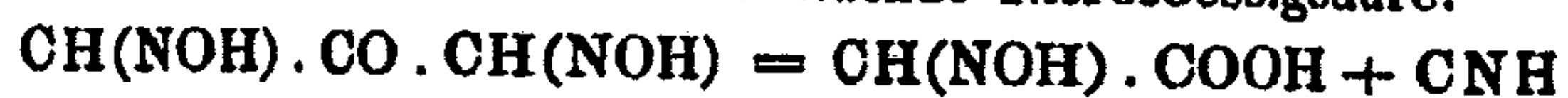
Oxaminsäure. Erhitzt man Dinitrosoacetone mit einer zur Auflösung eben hinreichenden Menge Eisessig, so entweicht unter stürmischem Aufschäumen Blausäure, während sich gleichzeitig ein schweres, sandiges Krystallpulver abscheidet. Die Flüssigkeit wird so lange im Sieden erhalten, als sich der Niederschlag vermehrt, dann lässt man erkalten und saugt ab. Das in reichlicher Menge entstandene Product wird unter Zusatz von Thierkohle vorsichtig aus $70-80^\circ$ heissem Wasser umkrystallisirt und bildet dann ein weisses Krystallpulver, welches analysirt wurde.

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_3\text{NO}_3$	Gefunden
C	27.0	26.7 pCt.
H	3.4	3.4 »
N	15.7	15.9 »

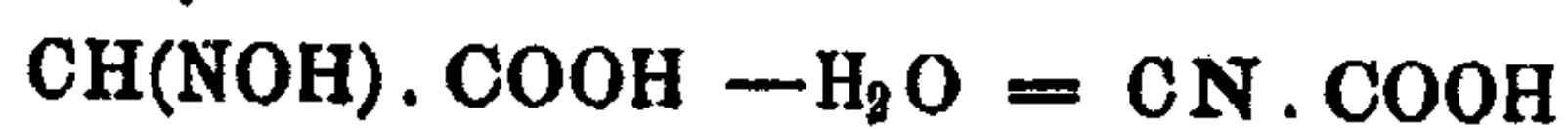
Die Verbindung treibt Kohlendioxyd aus Carbonaten aus. Gemäss einer Titration, bei welcher 0.2222g der Substanz 24.1 ccm $\frac{1}{10}$ Normalkali bis zur Bläuung von Lakmus statt 24.8 ccm verbrauchten, ist sie eine einbasische Säure. Sie ist mässig löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Eisessig. Ihre wässrige Lösung giebt nach dem Kochen die Reactionen der Oxalsäure. Beim Erwärmen mit Alkalien entweicht Ammoniak, während in der Flüssigkeit Oxalsäure entsteht. Der Schmelzpunkt liegt bei 210° , wobei Zersetzung eintritt; ein auf anderem Wege gewonnenes Präparat von Oxaminsäure verhielt sich ebenso, und es dürfte demnach der aus der Abhandlung von Toussaint¹⁾ in die Literatur übergegangene Schmelzpunkt (173°) zu corrigiren sein.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 120, 137.

Analyse und Eigenschaften der Verbindung lassen keinen Zweifel über die Natur des Zersetzungsproductes des Dinitrosoacetons durch Eisessig. Die Bildung der Oxaminsäure findet vermuthlich in zwei Phasen statt, indem die zuerst entstehende Nitrosoessigsäure:



eine den von Beckmann beobachteten Umlagerungen der Oxime in isomere Säureamide analoge Veränderung erleidet, welche sich hier am einfachsten als das Resultat successiver Abspaltung und Anlagerung von Wasser interpretiren lässt:



Trinitrosopropan, $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$.

Dieser Körper entsteht durch die Einführung von Hydroxylamin in die Carbonylgruppe des Dinitrosoacetons.

Zu seiner Darstellung wird reines Dinitrosoaceton mit der 7 bis 8fachen Menge Wasser und den äquimolecularen Quantitäten von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat 1—2 Stunden auf 50—60° erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich dann das Trioxim in Form bräunlicher, harter Krystalldrusen ab. Zur Reinigung werden dieselben zerrieben und mehrmals aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Bei langsamem Abkühlen erhält man Krystallkrusten, bei raschem Abkühlen ein farbloses Krystallpulver, dessen Abscheidung durch Kratzen mit dem Glasstabe befördert wird.

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$		Gefunden	
C	27.5	27.3	— pCt.
H	3.8	4.2	— »
N	32.1	32.1	32.3 »

Die Substanz schmilzt bei raschem Erhitzen bei 171° unter plötzlichem Aufschäumen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft sie schwach. Sie ist wenig löslich in Aether, leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln. In heissem Wasser löst sie sich langsam aber reichlich. Diese Lösung kann kurze Zeit ohne Zersetzung gekocht werden; beim Erhitzen mit verdünnten Säuren verhält sie sich dagegen wie Dinitrosoaceton. Die alkalische Lösung ist farblos.

Eisenchlorid färbt die verdünnte, wässrige Lösung braunroth, Eisenvitriol weinroth; in letzterer ruft Sodalösung einen violetten Niederschlag hervor. Kobaltnitratlösung erzeugt eine braungelbe Färbung.

Dinitrosoacetonhydrazon,
 $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$.

Noch leichter als mit Hydroxylamin reagiert Dinitrosoaceton mit Phenylhydrazin. Zur Darstellung des Hydrazons löst man das Keton in der sechsfachen Menge heissen Spritts, giebt eine äquimolekulare Quantität Phenylhydrazin zu und versetzt nach kurzer Zeit mit etwas Essigsäure und Wasser bis zur Trübung. In Bälde erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei gelber Nadeln, welche sich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht rein gewinnen lassen.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C 52.4	52.4 pCt.
H 4.9	5.1 »
N 27.2	27.0 »

Das Hydrazon schmilzt bei 145° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwieriger in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Von Alkalien wird es mit gelber Farbe aufgenommen. Eisenchlorid und Eisenvitriol geben in der alkoholischen Lösung keine Reaction. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orangegeil und wird durch Eisenchlorid ebenfalls nicht verändert.

Ein Monacetat der Verbindung entsteht, wenn man sie einige Zeit mit Essigsäureanhydrid in der Kälte zusammenstellt. Durch Wasser erhält man einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, welcher nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 133° schmilzt.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C 53.2	53.4 — pCt.
H 4.8	5.1 — »
N 22.6	22.7 22.5 »

Alkalien lösen das Acetat mit gelblicher Farbe. Kocht man diese Lösung längere Zeit, so wird sie farblos und Säuren scheiden dann weisse, glänzende Nadelchen ab, welche auch beim Kochen des Acetats mit Wasser entstehen. Dieselben entstehen aus letzterem durch Austritt eines Moleküles Essigsäure.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$	Gefunden
C 57.4	57.1 57.3 pCt.
H 4.3	4.5 4.6 »
N 29.8	29.4 — »

Die Verbindung enthält noch eine Nitrosogruppe. Sichere Anhaltspunkte über ihre Constitution fehlen.

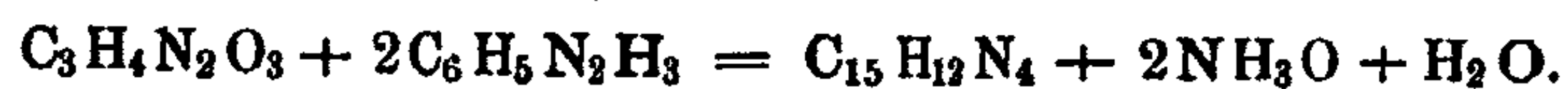
Kochendes Essigsäureanhydrid verwandelt das Dinitrosoacetonhydrazon in gut krystallisierende Producte, welche nicht weiter untersucht worden sind.

Dinitrosoaceton und überschüssiges Phenylhydrazin.

Nachdem bekannt war, dass Oxime durch Phenylhydrazin unter Verdrängung der Nitrosogruppe in Hydrazone verwandelt werden können, liessen wir drei Moleküle Hydrazin auf Dinitrosoaceton einwirken, um dadurch möglicherweise zu einem Trihydrazon zu gelangen. Versetzt man Dinitrosoaceton in wässriger Lösung mit etwas mehr als der darnach berechneten Menge von essigsauerm Phenylhydrazin, so scheidet sich zuerst das eben beschriebene Hydrazon aus; erwärmt man hierauf etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade, so wird es in einen dicken, gelben Brei verwandelt. Derselbe wurde nach dem Absaugen und Auswaschen in der Wärme getrocknet und für die Analyse je zweimal aus heissem Benzol und kochendem Alkohol umkrystallisirt:

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_4$	Gefunden	
C	72.6	72.6	— pCt.
H	4.8	4.9	— „
N	22.6	22.8	23.0 „

Die Substanz ist demnach nicht das erwartete Trihydrazin, welches die Zusammensetzung $C_{21}H_{20}N_6$ besitzt, sondern ihre Bildung erfolgt offenbar nach der Gleichung:



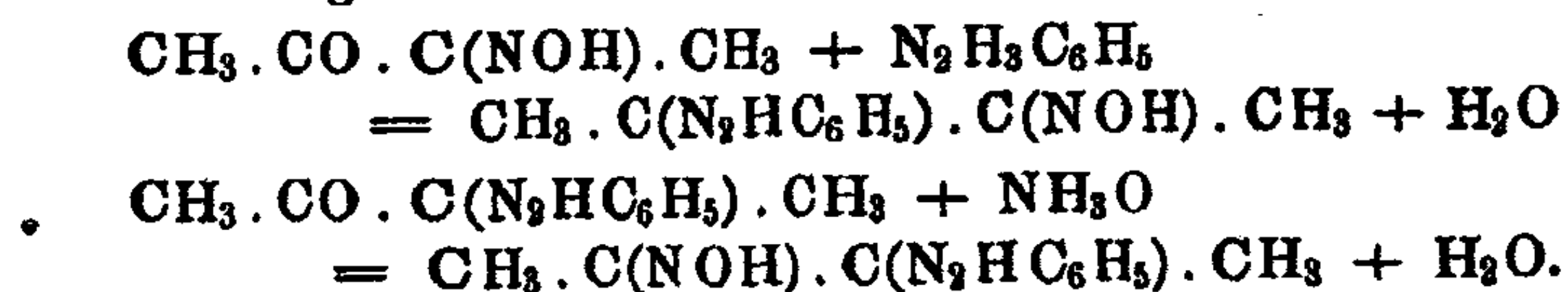
Sie bildet gelbe, glänzende Blättchen, die bei 122° schmelzen. Durch Kochen mit Eisenchlorid wird sie nicht angegriffen; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Der Körper scheint demnach kein Osazon zu sein, einen weiteren Schluss auf seine Constitution gestattet das vorliegende Material nicht.

552. H. v. Pechmann und K. Wehsarg: Versuche über Hydrazoxime¹⁾.

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

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Unter Hydrazoximen verstehen wir Verbindungen, welche gleichzeitig Hydrazone und Oxime sind. Sie können sowohl durch Einführung von Phenylhydrazin in Ketoxime²⁾, als auch durch Fixirung von Hydroxylamin an Ketohydrazone²⁾ dargestellt worden, wie es folgende Gleichung veranschaulichen:



Die erste Methode verdient in Folge der Schnelligkeit und Bequemlichkeit, womit sie ausgeführt werden kann, bei Weitem den Vorzug.

Ein Vertreter der Gruppe der Hydrazoxime ist das in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Dinitrosoacetonylhydrazon $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$, welches unter Berücksichtigung seiner Entstehungsweise so bezeichnet wurde, aber auch als Mesoxalaldehyd- $\alpha\omega\omega$ -hydrazondioxim aufgefasst werden kann.

Den Anstoss zu einer näheren Untersuchung dieses Körpers gaben folgende Betrachtungen. Das Studium des Dinitrosoacetons hat gezeigt, dass es in Folge der geringen Festigkeit seiner Kohlenstoffbindungen nicht möglich ist, durch directe Spaltung mittels Säuren die ihm zu Grunde liegende Triketoverbindung, den Mesoxalaldehyd, darzustellen. Da die Alkylierung des Nitrosoketons nur ganz ungenügende Ausbeuten an Dialkyläther lieferte, so war es auch nicht möglich, von dem letzteren aus durch Spaltung mit Säuren zu dem genannten Aldehyd zu gelangen. Sollte es dagegen glücken, dem Nitrosoketon durch Einführung einer positiven Gruppe, wie z. B. von Phenylhydrazin, eine grössere Beständigkeit zu verleihen, so erschien es a priori möglich, daraus durch Abspaltung der Nitrosogruppen zu einem Hydrazon des gesuchten Aldehydes und von diesem dann zum

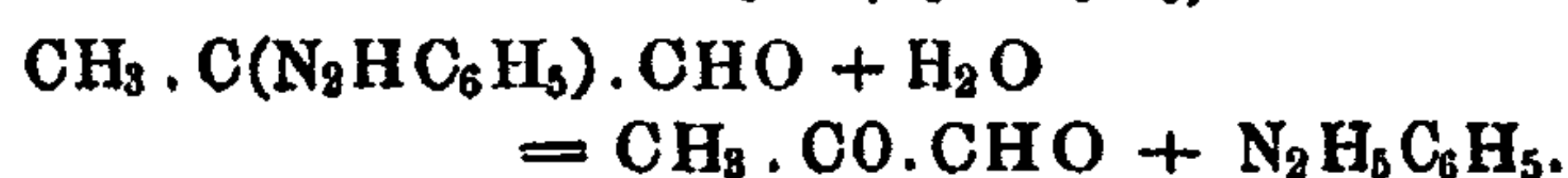
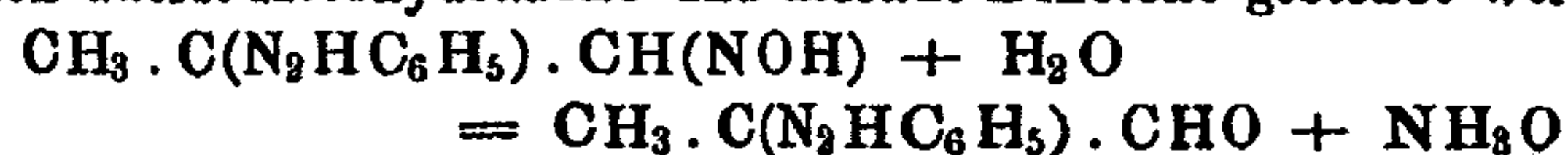
¹⁾ Vgl. die Anmerkung zu der vorhergehenden Abhandlung.

²⁾ Im Gegensatz zu der üblichen Nomenclatur schlagen wir den Collectivnamen »Ketoxime« für die Monoxime der Diketoverbindungen, welche also gleichzeitig die Keto- und die Oximgruppe enthalten, vor, und bezeichnen analog die Hydrazone von Diketonen, in denen sich neben der Keto- die Hydrazingruppe befindet, als »Ketohydrazone« (in anderem Sinne als Japp und Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 194).

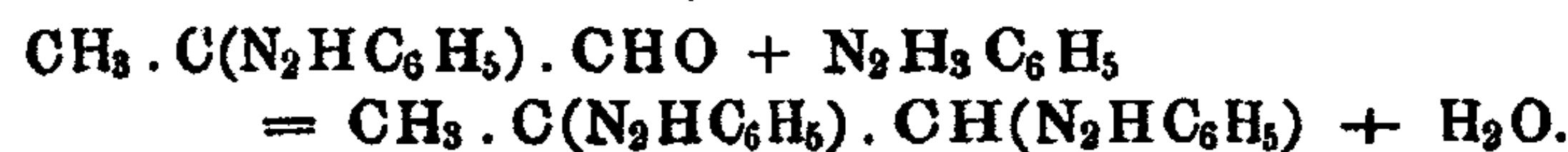
Aldehyd selbst zu gelangen. Die Resultate unserer Arbeit haben indessen diese Vermuthungen nicht bestätigt, und die Darstellung des Aldehyds konnte nicht verwirklicht werden. Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung war es uns wünschenswerth erschienen, das Verhalten anderer, einfacherer Hydrazone gegen Säuren kennen zu lernen. Es wurden daher auch die Hydrazone des Methylglyoxals und Diacetyls dargestellt und in der angedeuteten Richtung untersucht.

Ueber die Eigenschaften der Hydrazone ist im Allgemeinen festgestellt worden, dass dieselben fichtenholzfarbige bis intensiv gelbe Verbindungen sind, welche sich durch ihr Krystallisationsvermögen auszeichnen. Von Alkali werden sie mit mehr oder weniger gelber Farbe aufgenommen.

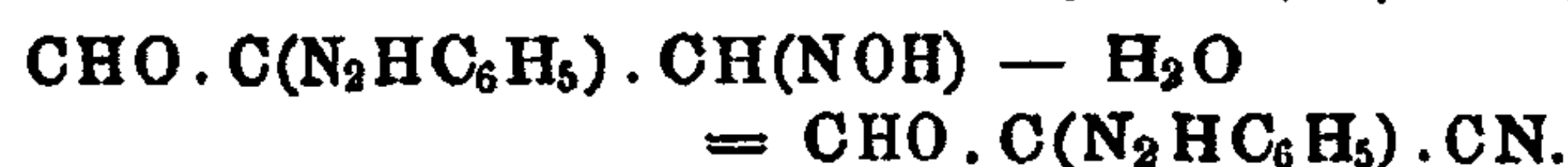
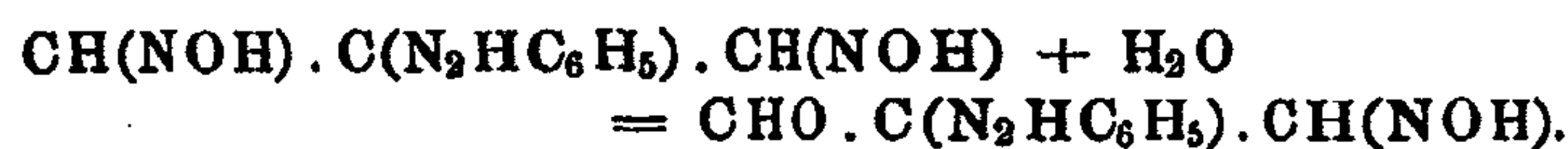
Bezüglich der Zersetzungen, welche die Hydrazone durch Säuren erleiden, führen unsere experimentellen Erfahrungen zu folgenden Schlussfolgerungen: Die Hydrazone der 1.2-Diketoverbindungen werden durch Säuren in der Weise angegriffen, dass successive zuerst Hydroxylamin und dann Phenylhydrazin abgespalten und demnach zuerst Keto Hydrazone und hierauf Diketone gebildet werden:



Es geht daraus hervor, dass die Nitrosogruppe lockerer mit dem Carbonylkohlenstoff verbunden ist, als die Hydrazingruppe. Die Endproducte der Reaction variiren indessen mit den Bedingungen. Bei den folgenden Versuchen erhielten wir meist Keto Hydrazone und in Folge einer secundären Reaction, Osazone:



Das Hydrazone des Dinitrosoacetons legte ein davon etwas abweichendes Verhalten an den Tag. Durch die Einwirkung von Säuren unter den später präcisirten Bedingungen konnte nur die eine der beiden Nitrosogruppen als Hydroxylamin abgespalten werden, während die andere unter Wasseraustritt in die Cyangruppe verwandelt wurde:



Es spielen sich hier demnach gleichzeitig die beiden für Aldoxime typischen Reaction ab. Das Reactionsproduct bezeichnen wir als α -Hydrazon des Glyoxylylcyanids.

Methylglyoxal- $\alpha\omega$ -hydrazoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOH})$.
(Nitrosoacetonydrazon.)

Bringt man Nitrosoaceton in alkoholischer oder ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin zusammen, so bilden sich nach einiger Zeit grosse, schwach gefärbte Krystalle der neuen Verbindung. Es ist aber gar nicht nöthig, das Nitrosoaceton in reinem Zustande darzustellen. Es genügt, die verdünnte Lösung des Körpers, wie man sie bei dessen Darstellung nach V. Meyer aus Acetessigäther erhält, ohne Weiteres nach dem vor Kurzem¹⁾ beschriebenen Verfahren mit Phenylhydrazin zu behandeln. Das Hydrazoxim bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fichtenholzfarbige Prismen oder Nadeln.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
N 23.7	23.7 pCt.

Schmelzpunkt 134° . Löslich in Alkohol, Aether, Benzol; nicht unlöslich in heissem Wasser. Die alkoholische Lösung ist schwach gelb gefärbt. Die rothgelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid intensiv blau.

Einwirkung von Salzsäure. 10 g Hydrazoxim wurden in heissem Alkohol gelöst, mit 5 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und unter Rückfluss auf dem Wasserbad erwärmt, bis nach kurzer Zeit die gelbe Lösung zu einem Brei gelber Nadeln erstarrte. Dieselben sind eine lose Verbindung von Methylglyoxalosazon mit Salzsäure und können aus siedendem Holzgeist umkrystallisirt werden. Schmelzpunkt 197° . Derselbe Körper entsteht durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Methylglyoxalosazon mit concentrirter Salzsäure als gelber Niederschlag.

Das salzsaure Salz kann durch Alkalien in reines Methylglyoxalosazon verwandelt werden. Zu diesem Zweck wurde es mit Aether übergossen und unter Umschütteln so lange mit kleinen Portionen Ammoniak versetzt, bis Alles in Lösung gegangen war. Hierauf wurde der Aether abgehoben, abdestillirt und der Rückstand aus verdünntem Holzgeist umkrystallisirt. Schmelzpunkt 145° .

Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_4$	Gefunden
N 22.2	22.7 pCt.

Nach Zusammensetzung, Eigenschaften und Reactionen²⁾ ist der Körper zweifellos identisch mit Methylglyoxalosazon, welches demnach das Hauptproduct der Einwirkung von Salzsäure auf das Hydrazoxim unter den angegebenen Bedingungen ist.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2755.

²⁾ Vgl. diese Berichte XX, 2543 und XXI, 2755.

Diacetylhydrazoxim (Methylnitrosoacetonehydrazon),
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$.

Diese Verbindung entsteht aus Nitrosomethylaceton und Phenylhydrazin. Sie krystallisirt aus absolutem Alkohol in grossen, durchscheinenden Krystallen, aus verdünntem Alkohol in fast farblosen, glänzenden Nadeln.

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden
N 22.0	22.3 pCt.

Schmelzpunkt 158° . Löslichkeitsverhältnisse wie oben. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelb und wird durch Eisenchlorid blaviolett gefärbt.

Spaltung durch Salzsäure. Versetzt man die alkoholische Lösung des Hydrazoxims mit etwa einem Fünftel seines Volums concentrirter Salzsäure, so entsteht ein citronengelber Niederschlag. Erwärmt man hierauf, bis derselbe in Lösung gegangen ist, so tritt der Geruch nach Diacetyl auf, und durch Fällung mit Wasser erhält man einen schmutziggelben Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von Diacetylhydrazon mit wenig Diacetylosazon besteht. Zur Isolirung der beiden Substanzen wäscht man das Rohproduct zweckmässig mit Natronlauge und nimmt mit kochendem Alkohol auf. Der dabei bleibende, unlösliche Rückstand schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig oder Benzol bei $241-242^\circ$ und ist reines Diacetylosazon, dessen Reaction er giebt. Aus der eventuell mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung scheidet sich Diacetylhydrazon aus, welches aus einer Mischung von Aether und Ligroin umkrystallisirt wurde. Schmelzpunkt 133° .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 15.9	16.1 pCt.

Mesoxalaldehyd- $\alpha\omega\omega$ -hydrazondioxim (Dinitrosoacetonehydrazon),
 $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NOH})$.

Dieser Körper, dessen Darstellung und Beschreibung in der vorstehenden Abhandlung zu finden ist, wird durch Säuren nach den oben angeführten Gleichungen in

Glyoxylylcyanid- α -hydrazon, $\text{CHO} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$, verwandelt. Zur Darstellung letzterer Verbindung werden in einem Becherglase 30 g rohes Dinitrosoacetonehydrazon in 30 g heissem Alkohol gelöst und mit 150 g concentrirter Salzsäure versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkel und erstarrt nach kurzem Erwärmen zu einem Brei gelber, verfilzter Nadeln. Die Verbindung wird zur Reinigung in warmer, verdünnter Natronlauge aufgenommen, von einer geringen Menge unlöslicher Substanz (s. u.) abfiltrirt, durch verdünnte Säure

wieder abgeschieden und schliesslich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für C ₉ H ₇ N ₃ O		Gefunden	
C	62.4	62.2	61.8 pCt.
H	4.1	4.5	4.3 ,
N	24.3	24.5	— ,

Schwefelgelbe Nadelchen. Schmelzpunkt 161° unter Zersetzung. Löslich in heissen Lösungsmitteln ausser in Wasser. Die nicht vorausgesehene Löslichkeit in Alkalien erinnert an das analoge Verhalten einiger Hydrazide, z. B. des Benzoylphenylhydrazins. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Beim Kochen mit Jodwasserstoff entsteht quantitativ Anilin.

Die Anschauung über die Constitution dieses aus Dinitrosoacetonhydrazon unter Bildung von Hydroxylamin und Wasser entstehenden Körpers erfordert eine weitere Begründung. Denn darf man auch aus dem Auftreten von Hydroxylamin ohne Weiteres auf die Bildung einer Aldehydgruppe schliessen, so lässt sich doch die Art und Weise der Wasserabspaltung nicht a priori feststellen. Dieselbe kann nämlich nicht nur wie bei den Aldoximen in der oben angenommenen Weise, sondern auch so stattfinden, dass das Hydroxyl der Nitrosogruppe mit dem Imidwasserstoff des Hydrazins unter Bildung eines »Triazons« austritt.

Die Darstellung eines solchen Körpers aus einem Hydrazoxim ist kürzlich¹⁾ thatsächlich gelungen und lässt heute die völlige Verschiedenheit der hier beschriebenen Verbindung von den »Triazonen« erkennen. Zu der Zeit jedoch, als die Zersetzungsproducte der Hydrazoxime studirt wurden, waren die »Triazonen« noch unbekannt, und wir waren damals darauf angewiesen, uns nach anderen Hilfsmitteln zur Aufklärung des erwähnten Spaltungsproductes umzusehen.

Bei einer Betrachtung der Formel des Dinitrosoacetonhydrazons



erkennt man, dass eine Triazonbildung überhaupt nur dann stattfinden wird, wenn der darin befindliche Imidwasserstoff nicht durch andere Atomgruppen, wie z. B. Alkyle, substituirt ist. Da nun das weiter unten beschriebene Methylphenylhydrazon des Dinitrosoacetons



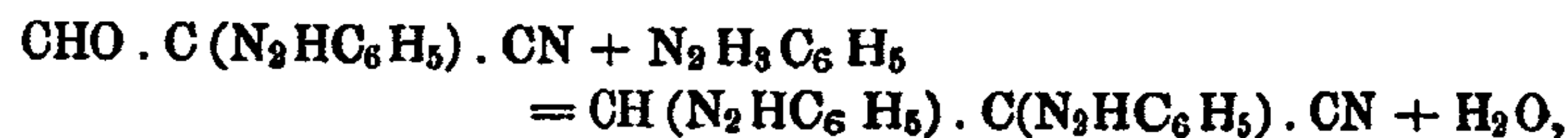
unter der Einwirkung von Salzsäure ebenfalls zur Bildung von Hydroxylamin und Wasser Veranlassung giebt, und somit dem weiteren

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2758.

daraus entstehenden Producte kaum eine andere Zusammensetzung als $\text{CHO} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ zugeschrieben werden kann, so wird die Cyanidformel auch für das Spaltungsproduct des Dinitrosoacetonhydrazons höchst wahrscheinlich.

Da Hydrazone von Säurecyaniden nicht bekannt waren, so versuchten wir, auch auf anderem Wege zu solchen Verbindungen zu gelangen. Der einzige darauf gerichtete Versuch führte indessen nicht zu dem erwünschten Ziele. Denn als wir Säurecyanide auf Phenylhydrazin einwirken liessen, erhielten wir statt der erwarteten Hydrazone die Hydrazide der betreffenden Säuren¹⁾.

Die weitere Untersuchung des Glyoxylylcyanidhydrazons, über welche unten referirt werden wird, ergab keine neuen, positiven Anhaltspunkte für seine Constitution. Erst heute, nachdem die Untersuchung schon lange zurückgelegt ist, gestattet die unterdessen gefundene, kürzlich beschriebene Osazonreaction einen einwurfsfreien, positiven Nachweis für die Zusammensetzung der Verbindung. Führt man nämlich in die Aldehydgruppe Phenylhydrazin ein, so entsteht ein Osazon, welches durch Oxydationsmittel glatt in ein Osotetrazon übergeführt werden kann. Da aber nur ein Körper von der Zusammensetzung des Glyoxylylcyanidhydrazons ein Osazon liefern kann:

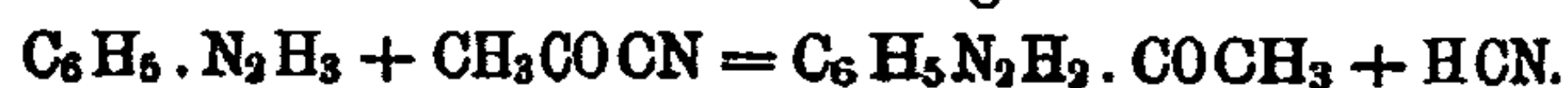


so ist es nicht mehr zweifelhaft, dass dem Spaltungsproduct des Dinitrosoacetonhydrazons thatsächlich die angenommene Constitution zukommt.

¹⁾ Acetyl- und Benzoylcyanid sind in dieser Richtung untersucht worden. Als die Cyanide in absolut ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin zusammengebracht wurden, trat starke Erwärmung ein, und unter lebhafter Entwicklung von Blausäure schieden sich neue farblose Verbindungen ab. Acetylcyanid führte zu einem Product, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen krystallisirte, die bei 128.5° schmolzen.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 18.7	19.0 pCt.

Nach Eigenschaften und Zusammensetzung ist die Verbindung Acetylphenylhydrazin entstanden nach der Gleichung:



Benzoylcyanid verhält sich analog und liefert Benzoylphenylhydrazin mit allen von E. Fischer angegebenen Eigenschaften. Schmelzpunkt 170° (E. Fischer 168°).

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass Säurecyanide sich gegen Phenylhydrazin nicht wie Ketoverbindungen, sondern wie Säurechloride verhalten.

Glyoxylylcyanidosazon, $\text{CH}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$.

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung des Glyoxylylcyanidhydrazons mit Phenylhydrazin, so färbt sie sich roth und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei schwer löslicher, orangerother Nadeln, welche aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_5$	Gefunden
C	68.4	68.3 pCt.
H	4.9	5.2 »
N	26.7	26.5 »

Schmelzpunkt 161° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist gelbroth und wird durch Eisenchlorid nicht verändert. Wird das Osazon mit Eisenchlorid oder einer Lösung von Kaliumdichromat und verdünnter Essigsäure erwärmt, so färbt es sich braun unter Bildung von



welches zuerst aus Aceton, dann aus Alkohol umkrystallisirt wird.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_5$	Gefunden
N	26.8	26.9 pCt.

Das Osotetrazon bildet braunrothe, glänzende, verfilzte Nadeln, welche bei 137° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erwärmen mit Salzsäure verflüchtigen sich farblose Nadelchen, in welchem offenbar ein Osotriazon¹⁾ vorliegt.

Nachdem durch die vorstehend mitgetheilten Versuche die Constitution des Glyoxylcyanidhydrazons klar gestellt worden ist, sei es uns gestattet, noch einiger Verbindungen zu gedenken, welche in nahem Zusammenhange mit dem erwähnten Hydrazon stehen.

Glyoxylylcyanidhydrazon und Diazobenzolchlorid. Durch Vereinigung dieser beiden Körper, welche am zweckmässigsten durch Eingiessen einer verdünnten alkalischen Hydrazonlösung in eine neutrale Lösung von Diazobenzolchlorid bewerkstelligt wird, entsteht ein aus Alkohol in bräunlichen Blättchen krystallisirender Körper.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_3\text{O}(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	Gefunden
C	65.0	64.8 pCt.
H	3.9	3.7 »
N	25.3	25.5 »

Schmelzpunkt $162-163^\circ$. Unlöslich in Alkalien.

Glyoxylylcyanid- $\alpha\omega$ -hydrazoxim, $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$. Zur Darstellung dieses Körpers werden die be-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2756.

rechneten Mengen Glyoxylyloyanidhydrazon und salzsaures Hydroxylamin nebst einigen Tropfen Salzsäure so lange in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, als der dabei entstehende gelbe Niederschlag sich noch vermehrt. Es empfiehlt sich, dann die Hälfte des Alkohols abzudestilliren und das nach dem Erkalten auf einem Filter gesammelte Reactionsproduct aus Alkohol umzukrystallisiren.

Ber. für $C_9H_9N_4O$	Gefunden
N 29.8	29.7 pCt.

Citronengelbe, schwerlösliche Nadeln. Schmelzpunkt 240° unter Zersetzung. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert.

Durch Einwirkung von Chlorphosphor werden dem Hydrazoxim die Elemente eines Moleküles Wasser entzogen. Wie eine Betrachtung der Formel ergibt, kann dabei entweder ein Osotriazon oder das Hydrazon des Mesoxalsäurenitrils $CN \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot CN$ entstehen. Da das Reactionsproduct gelb gefärbt und alkalilöslich ist, so vermuthen wir, dass es mit dem eben genannten Hydrazon identisch ist. Zu seiner Darstellung wurde Glyoxylyloyanid in wenig Phosphoroxychlorid unter Erwärmen gelöst und mit der siebenfachen Menge Phosphorpentachlorid vorsichtig auf dem Wasserbade erhitzt. Giesst man nach Beendigung der Reaction die rothbraune Flüssigkeit auf Eis, so scheidet sich ein braungelber, krystallinischer Körper ab, welcher ohne Weiteres in Aether aufgenommen, dieser Lösung durch Schütteln mit verdünntem Alkali wieder entzogen und aus der alkalischen Lösung durch fractionirte Fällung mittels Salzsäure wieder abgeschieden wird.

Durch Umkrystallisiren aus einer Mischung von Aether und Ligroin erhält man gelbliche Nadelchen, die bei 126° braun werden und bei 135° unter Zersetzung schmelzen. Die blutrothe Lösung in Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid nicht verändert.

Ber. für $C_9H_7N_4$	Gefunden
C 63.5	63.3 pCt.
H 3.5	3.9 »
N 32.9	32.5 »

Die Verbindung wird von den meisten Lösungsmitteln aufgenommen, auch von heissem Wasser. Sie ist löslich in Alkalien. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure entsteht eine neue, um ein Molekül Wasser reichere Verbindung, welche in sternförmig gruppirten, gelben Nadelchen krystallisirt. Gefunden 30.3 statt 29.8 pCt. Stickstoff. Schmelzpunkt $244-245^\circ$. Dieselbe Substanz erhält man beim Kochen mit alkoholischem Kali unter Ammoniakentwicklung.

Bei der obengeschilderten Darstellung des Glyoxylylcyanidhydrazons gewinnt man in der Regel grössere oder geringere Mengen eines Nebenproductes, welches sich von jenem durch seine Unlöslichkeit in Alkalien unterscheidet. Wir konnten uns eine grössere Menge dieses Körpers dadurch verschaffen, dass wir das Hydrazoxim mit grossen Quantitäten Alkohol und Salzsäure behandelten. Erwärmt man das Hydrazoxim mit 3 Theilen Alkohol und 10 Theilen concentrirter Salzsäure, so entsteht eine dunkelbraune Lösung, in welcher Wasser eine rothe Fällung hervorruft. Nach dem Auswaschen mit Alkali wird sie aus Benzol umkrystallisirt und dadurch in glänzende, orange gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 165° verwandelt. Die Verbindung zeigt nicht nur mancherlei Aehnlichkeit mit dem Glyoxylylcyanidosazon, sondern besitzt auch ihre Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{15}H_{13}N_5$	Gefunden	
C	68.4	68.4	— pCt.
H	4.9	5.1	— »
N	26.7	27.3	27.0 »

Die Bildung von Glyoxylylcyanidosazon auf dem angegebenen Wege könnte nicht überraschen, da sie der Verwandlung des Methylglyoxalhydrazoxims in Methylglyoxalosazon (siehe oben) theilweise entsprechen würde. Trotzdem ist das beschriebene Product nicht identisch mit dem ihm so ähnlichen und gleich zusammengesetzten Osazon, wie sich aus dem Ausbleiben der Osazonreaction zweifellos ergibt. Weitere Merkmale zur Beurtheilung seiner Constitution liegen nicht vor.

Die vorstehend beschriebenen Hydrazone wurden ausschliesslich mittels Phenylhydrazin dargestellt. Aus Gründen, welche weiter oben erörtert worden sind, haben wir auch eine Versuchsreihe mit Methylphenylhydrazin ausgeführt, deren Resultate hier eine Stelle finden mögen.

Methylphenylhydrazin verhält sich gegen Ketoxime wie das Phenylhydrazin selbst. Die dabei entstehenden Methylphenylhydrazoxime unterscheiden sich von den Phenylhydrazoximen durch einige charakteristische Merkmale. Während letztere fast farblos oder hellgelb gefärbt sind, zeichnen sich die methylirten Verbindungen (wie die meisten Derivate des Methylphenylhydrazins) durch ihre intensive orange gelbe Färbung aus. Ferner sind sie leichter löslich und schmelzen niedriger. Endlich lösen sie sich schon in verdünnter Salzsäure auf, während die Abkömmlinge des Phenylhydrazins nur von concentrirten Säuren aufgenommen werden. Durch Kochen mit Salzsäure erleiden sie indessen dieselben Umwandlungen, wie sie oben ausführlicher geschildert worden sind.

Methylglyoxal- $\alpha\omega$ -Methylphenylhydrazoxim,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N}_2 \text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NOH}).$

Versetzt man eine wässrige Lösung von Nitrosoaceton mit einer Lösung von Methylphenylhydrazinsulfat und Natriumacetat, so fällt ein gelbes, rasch krystallinisch erstarrendes Oel aus. Die neue Verbindung krystallisirt aus Sprit in orangegelben glänzenden Prismen.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$		Gefunden
N	62.8	62.3 pCt.
H	6.8	7.0 »
N	22.0	22.5 »

Schmelzpunkt 118° . Die alkalische Lösung ist dunkelgelb. Die gelbe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Mesoxaldehyd- $\alpha\omega\omega$ -methylphenylhydrazondioxim
 (Dinitrosoacetonmethylphenylhydrazon),
 $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{N}_2 \text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{NOH}).$

Wenn eine Lösung von Methylphenylhydrazinsulfat und überschüssigem Natriumacetat in der zwanzigfachen Menge Wasser mit einer wässrigen Lösung der äquimolecularen Menge Dinitrosoaceton versetzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit sofort gelb, und nach einiger Zeit scheiden sich gelbbraune Blättchen obiger Verbindung aus. Sie wurden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$		Gefunden
N	25.4	25.4 pCt.

Orangegelbe Nadeln oder Blättchen. Schmelzpunkt 137° . In den meisten Lösungsmitteln und in Alkalien löslich. Die braunrothe Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt.

Verhalten gegen Salzsäure. Das Hydrazoxim wird durch heisse Salzsäure in Spaltungsproducte übergeführt, welche je nach den Versuchsbedingungen variiren. Zu Derivaten des Glyoxylcyanids gelangt man auf folgendem Wege ¹⁾.

Glyoxylcyanid- α -methylphenylhydrazon,
 $\text{CHO} \cdot \text{C}(\text{N}_2 \text{CH}_3 \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}.$

Das Hydrazoxim wird in der siebenfachen Menge käuflichen Acetons gelöst und mit sieben Theilen concentrirter Salzsäure versetzt.

¹⁾ Unter nicht genau festgestellten Bedingungen entsteht mittels concentrirter Salzsäure eine mit Wasserdämpfen flüchtige, aus kochendem Wasser in gelblichen, glänzenden Nadeln krystallisirende Substanz, die bei 187° schmilzt. Erhitzt man das Hydrazoxim dagegen einige Zeit mit verdünnter Salzsäure, so erhält man eine Base, welche durch ihre rothen, schwerlöslichen Salze ausgezeichnet ist.

Die Flüssigkeit färbt sich zuerst dunkelroth, geräth dann freiwillig in's Sieden und wird allmählich wieder heller. Man erwärmt dann noch etwa eine Minute lang, lässt erkalten und fällt mit Wasser. Der zuerst aus Benzol und Ligroïn, dann aus Holzgeist umkrystallisirte Niederschlag bildet strohgelbe, federförmig vereinigte Nadeln oder glänzende, dicke Spiesse.

Berechnet für $C_{10}H_9N_3O$		Gefunden
C	64.2	63.8 pCt.
H	4.8	5.2 »
N	22.5	22.8 »

Schmelzpunkt 113.5° . Unlöslich in Alkalien.

Folgende Derivate der Verbindung wurden dargestellt.

Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht ein Product von der vermuthlichen Zusammensetzung $CH(N_2HC_6H_5) \cdot C(N_2CH_3C_6H_5) \cdot CN$, welches aus absolutem Alkohol in gelben, goldglänzenden Blättchen anachiesst. Schmelzpunkt 181° .

Mit Anilin entsteht ein Anil von der Zusammensetzung $CH(NC_6H_5) \cdot C(N_2CH_3C_6H_5) \cdot CN$ als gelber Niederschlag, wenn man die Ingredienzien in essigsaurer Lösung zusammenbringt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man feine, gelbe Nadeln, welche bei $150 - 151^{\circ}$ schmelzen und beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Anilin wieder glatt in das Ketohydraxon übergehen.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_4$		Gefunden	
C	73.3	73.1	72.8 pCt.
H	5.3	5.6	5.6 »
N	21.4	21.5	— »

Hydroxylamin verwandelt das Ketohydraxon in eine in gelben Nadelchen krystallisirende Hydrazoxim, $CH(NO) \cdot C(N_2CH_3C_6H_5) \cdot CN$, welches bei 178° schmilzt. Letzteres geht durch Acetyliren in ein

Acetat $CH(NO \cdot C_2H_3O) \cdot C(N_2CH_3C_6H_5) \cdot CN$ über, welches man auch direct aus dem Hydrazondioxim darstellen kann, wenn man dasselbe zwei Minuten lang mit Essigsäureanhydrid kocht. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 121.5° .

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_4O_2$		Gefunden	
N	23.0	23.1	pCt.

Durch Kochen mit Natronlauge entsteht daraus unter Abspaltung der Acetylgruppe das bereits erwähnte Hydrazoxim vom Schmelzpunkt 178° .

558. H. v. Pechmann: Ueber ein Condensationsproduct aus Chinon und Acetessigäther.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im Jahre 1884 wurde die Beobachtung gemacht, dass Chinon sich unter gewissen Bedingungen mit Acetessigäther zu einem schön krystallisirenden Condensationsproduct vereinigen lässt. Hr. W. Welsh hat damals diesen Körper in grösserer Menge dargestellt und analysirt. Da eine weitere Untersuchung der Reaction nicht beabsichtigt ist, die gemachten Wahrnehmungen aber für den einen oder anderen Fachgenossen vielleicht von Interesse sein mögen, so erlaube ich mir, dieselben in Kürze mitzuthellen.

Das einzige Condensationsmittel, mit welchem die Vereinigung den beiden genannten Substanzen bewerkstelligt werden konnte, war eine alkoholische Lösung von Chlorzink. Je 1 g Chinon wurde mit 2.5 g Acetessigäther und 6 g einer 50 procentigen Lösung von Chlorzink in absolutem Alkohol eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten schieden sich dann farblose Nadeln ab, welche mit Alkohol gewaschen wurden. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig lieferten sie bei der Analyse als Mittel aus sechs Verbrennungen folgende Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_{16}H_{16}O_6$ hinweisen:

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_6$	Gefunden
C	63.1	63.0 pCt.
H	5.2	5.3 »

Demnach erfolgt ihre Bildung nach der Gleichung:



Da die Verbindung bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtig zu sein schien, wurde die Dampfdichte nach V. Meyer im Bleibad und in einer Stickstoffatmosphäre bestimmt. Es wurde als Dichte 126.5 und 137 auf Wasserstoff bezogen gefunden, während obige Formel 152 verlangt.

Schmelzpunkt 184°. Unlöslich in Wasser, löslich in kochendem Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Alkalien. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird beim Erhitzen intensiv blau. Durch Einwirkung von Brom entstehen unter Bromwasserstoffentwicklung gut krystallisirende Derivate. Phenylhydrazin giebt keine Reaction. Von Benzoylchlorid wird die Substanz nicht angegriffen, ebenso wenig von Natriumalkoholat und Jodalkylen. Kochende Jodwasserstoffsäure ist ohne Einwirkung.

Durch alkoholisches Kali wird die Verbindung unter Bildung des schwerlöslichen Kaliumsalzes einer zweibasischen Säure, $C_{14}H_{12}O_6$,

verseift, welche nach Zusatz von Wasser aus der hierauf wieder zum Kochen erhitzten Lösung durch Essigsäure krystallinisch ausgefällt wird.

Ber. für $C_{14}H_{12}O_6$		Gefunden
C	60.8	60.8 pCt.
H	4.3	3.8 »

Die Säure sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Sie ist unlöslich in allen einfachen Lösungsmitteln. Aus der Lösung in warmer Kalilauge scheiden sich beim Erkalten kleine farblose Krystalle des Dikaliumsalzes, $C_{14}H_{10}K_2O_6 + 2H_2O$, aus.

Berechnet		Gefunden
K	20.1	20.6 pCt.
H_2O	9.3	9.8 »

Bei 125° entweicht das Krystallwasser unter Zurücklassung des Salzes, $C_{14}H_{10}K_2O_6$.

Berechnet		Gefunden	
C	47.7	47.4	47.7 pCt.
H	2.8	3.2	2.7 »

554. H. Kiliani: Oxydation der Arabinose durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 19. October.)

Die Resultate meiner früheren Arbeiten über die Zusammensetzung und Constitution der Arabinose¹⁾ berechtigten zu der Erwartung, dass dieselbe bei der Einwirkung von Salpetersäure in eine normale Trihydroxyglutarsäure, $C_5H_8O_7$, verwandelt werden würde, in analoger Weise wie die Dextrose durch dasselbe Reagens in Zuckersäure übergeführt wird. Die nähere Charakterisirung jenes Oxydationsproductes schien aber besonders wünschenswerth wegen der möglichen Identität desselben mit der von Dessaignes dargestellten Aposorbinsäure²⁾. Ich habe deshalb die Oxydation der Arabinose durch Salpetersäure zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht und hierbei Folgendes beobachtet:

Man digerirt man 1 Theil Arabinose mit 2 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.2 im Wasserbade bei 35° , so beginnt nach

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3029. XX, 345.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., Splbd. 2, 242.

ca. $\frac{1}{2}$ Stunde eine lebhaft oxydation, welche etwa 6 Stunden andauert. Verdünnt man hierauf, kocht mit einem Ueberschusse von kohlensaurem Kalk, filtrirt und concentrirt, so bildet sich beim Erkalten entweder von selbst oder jedenfalls nach Beimischung von wenig Alkohol eine reichliche Krystallisation von arabonsaurem Calcium. Die Analyse des einmal umkrystallisirten Salzes ergab nachstehende Zahlen:

- I. 0.2479 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0.0474 g Wasser.
 II. 0.2128 g lieferten 0.0265 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_5H_9O_6)_2Ca \cdot 5H_2O$	Gefunden
H ₂ O 19.65	19.12 pCt.
CaO 12.22	12.45 »

Aus der Mutterlauge kann man durch erneutes Eindampfen und Fällen mittelst Alkohol noch eine weitere Quantität des nämlichen Salzes gewinnen; das obige Verfahren repräsentirt also eine neue, der älteren gegenüber bedeutend bequemere Darstellungsmethode der Arabonsäure.

Will man dagegen zu der eingangs erwähnten Trihydroxyglutarsäure gelangen, so nimmt man auf 1 Theil Arabinose $2\frac{1}{2}$ Theile Salpetersäure (1.2), digerirt zunächst wie oben bei 35° , verdampft aber schliesslich nach beendigter Gasentwicklung auf dem Wasserbade bis zum völligen Verschwinden der Salpetersäure bzw. ihrer Zersetzungsproducte, löst den verbleibenden farblosen oder höchstens schwach gelb gefärbten Syrup in 25 Theilen Wasser, kocht mit Calciumcarbonat und filtrirt siedend heiss. Aus dem Filtrate scheidet sich beim Erkalten sofort ein schwer lösliches, ziegelroth gefärbtes Kalksalz ab; dasselbe wird nach einigen Stunden durch Filtration (ohne Auswaschen) und Aufstreichen auf Thon von der Mutterlauge möglichst getrennt; letztere dampft man ein, bis sich wieder eine Haut des nämlichen Salzes bildet, verfährt dann wie oben und gewinnt so nach und nach ca. 40—45 pCt. vom Gewichte der angewandten Arabinose in Form des besprochenen Kalksalzes. Dieses besitzt in seinem Aussehen wie in seinem Verhalten zu Wasser die grösste Aehnlichkeit mit rohem zuckersaurem Kalk; ebenso wie dieser erweicht es beim Erhitzen mit Wasser, ohne sich in bedeutender Menge zu lösen; aus der Lösung in Salzsäure wird es zwar durch Ammoniak wie auch durch essigsaures Natrium wieder gefällt, allein der so gebildete Niederschlag ist nicht wesentlich reiner als das ursprüngliche Product. Sehr gut krystallisirt dagegen das leicht lösliche neutrale Kaliumsalz, welches man aus jenem direct durch Behandlung mit der äquivalenten Menge Kaliumcarbonat darstellen kann. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt bildet es ziemlich grosse, farblose, monokline Tafeln oder

Prismen, über deren Formen Hr. Prof. Haushofer später in der Zeitschrift für Krystallographie berichten wird. Es enthält kein Krystallwasser, sein Metallgehalt entspricht demjenigen eines neutralen trihydroxyglutarsanren Kaliums:

0.3158 g lieferten 0.1807 g Chlorkalium.

Ber. für $C_5H_6O_7K_3$		Gefunden
K	30.48	30.24 pCt.

Das Salz wird durch Versetzen oder Eindampfen seiner Lösung mit Essigsäure nicht in ein saures Salz verwandelt, es scheidet sich vielmehr in gleicher Form und mit gleichem Kaliumgehalte wieder ab. (Gefunden 30.42 pCt. Kalium.)

Seine wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Chlorbaryum und Chlorcalcium; essigsaures Blei giebt einen starken, amorphen Niederschlag; durch Silbernitrat erhält man im ersten Moment einen käsigen Niederschlag, der aber rasch körnig krystallinisch wird und sich durch kaltes Wasser scheinbar leicht auswaschen lässt. Als ich aber die in Wasser suspendirte Silberverbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzte, erhielt ich eine Säure, welche noch ziemlich viel Asche hinterliess. Ich zerlegte deshalb behufs Darstellung der reinen Trihydroxyglutarsäure das rohe Kalksalz direct durch Oxalsäure und liess die syrupöse Lösung der freien Säure einige Tage über Schwefelsäure stehen, wobei sie sich (insbesondere nach fleissigem Umrühren) in einen Krystallbrei verwandelte. Letzterer wurde auf Thon gestrichen und die zurückbleibende fast weisse Masse noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Die Säure wird so in weissen, sehr kleinen Wäzchen (aus mikroskopischen Blättchen bestehend) gewonnen; sie schmilzt bei 127° und stimmt in dieser Beziehung nicht überein mit der Aposorbinsäure, welche nach Dessaignes bei 110° schmelzen soll. Ihre Lösung reducirt Fehling's Mischung nicht, und in dieser Thatsache erblicke ich ebenso wie früher betreffs des Dulcits¹⁾ ein Argument gegen die Annahme, dass im Molekül der Arabinose und ihrer Derivate zwei Hydroxyle mit einem Kohlenstoffatom verbunden seien, so lange nicht anderweitige exacte Beweise für die Richtigkeit einer solchen Auffassung beigebracht werden.²⁾

Die in vorher beschriebener Weise erhaltenen Krystalle haben die Zusammensetzung $C_5H_8O_7$:

0.1882 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz lieferten 0.2271 g Kohlensäure und 0.0779 g Wasser.

Ber. für $C_5H_8O_7$		Gefunden
C	33.33	32.89 pCt.
H	4.44	4.56 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1424.

²⁾ Vergl. Maquenne, Bull. soc. chim. 48, 721 und Revue scient. 1888, II, 98.

Hieraus sowie aus der durch Titration ermittelten Menge Alkali, welche ein Molekül der Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur zu binden vermag, ergibt sich, dass keine Lactonsäure vorliegt.

Das in Wasser äusserst leicht lösliche neutrale Ammonsalz der normalen Trihydroxyglutarsäure krystallisirt in feinen Nadeln. Das saure Kali- sowie das neutrale Natronsalz konnten bisher nicht in krystallisirte Form gebracht werden.

Die Flüssigkeit, welche von dem zuletzt ausgeschiedenen rohen trihydroxyglutarsauren Kalk abfiltrirt worden war, lieferte unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nur mehr amorphe Kalksalze, obwohl sie eine ziemliche Menge von arabonsaurem Kalk enthielt. Die Gegenwart des letzteren konnte ich leicht constatiren durch Umwandlung des Kalksalzes in das neutrale Kalisalz, welches leicht in mikroskopischen, aber scharf ausgebildeten Tafeln krystallisirte. In diesem Salze wurden gefunden 18.82 pCt. Kalium, während sich für arabonsaures Kali 19.11 pCt. berechnen. Die Krystallisation des Kalksalzes musste also durch irgend eine Beimengung verhindert worden sein.

Die Untersuchung der Aposorbinsäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. Scheibler in Angriff genommen.

München, den 17. October 1888.

555. C. Schall und G. Dralle: Studien über das Brasilin.

(Eingegangen am 19. October.)

I. Weiteres über die Methylierung.

Die Bereitung des Tetramethyläthers in etwas grösserem Maassstabe ist zweckmässig so anzustellen. Es werden 100 g Brasilin in 98procentigem Alkohol warm gelöst, in eine Syphonflasche gefüllt und die berechnete Menge Natriummetall 30.26 g, ebenfalls in absolutem Weingeist, hinzugefügt, worauf sofort eine reichliche Abscheidung von Natriumbrasilin, beziehentlich Brasileïn in blassrothen Massen stattfindet. Es soll nun anstatt der berechneten Menge von 186.84 g Jodmethyl ein kleiner Ueberschuss desselben, 20 g vorhanden sein, nach der Zugabe sofort gehörig durchzuschütteln. Die Mischung wird 40—50 Stunden einer Temperatur von 60—70° C. ausgesetzt und ist die Beendigung der Reaction durch den Farbumschlag der zuvor kirschroth gefärbten Flüssigkeit in's feurig-lichtbraune angedeutet, sowie durch das völlige Verschwinden von Natriumbrasilin. Nach

dem Erkalten giesst man den Inhalt der Flasche in etwa 5—6 L kalten, destillirten Wassers, worauf sich der rohe Aether in Gestalt von orangeröthen Flocken ausscheidet, welche man auf einem Filter sammelt, auswäscht und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Reiner erzielt sich das Endproduct durch Aufnehmen in Aether, Schütteln der ätherischen Lösung mit 1—2procentiger Natronlauge zur Entfernung geringer Mengen Brasilin, sowie alkalilöslicher Methyl-derivate desselben, schliesslich Nachwaschen mit Wasser, bis letzteres keine alkalische Reaction mehr annimmt. — Bei der nun folgenden Abtreibung des Aethers krystallisirt schon, zuweilen während der Destillation, ein Theil des Tetramethyläthers aus; meist resultirt ein fester, gelbgefärbter Krystallkuchen, welchen man wiederholt aus Alkohol, unter Zuhilfenahme von Thierkohle, umkrystallisirt. Es können so aus 100 g Brasilin 70 g völlig reinen, weissen Tetramethyläthers vom Schmelzpunkt 138—139° C. erhalten werden, also 58.5 pCt. der theoretisch vor auszusehenden Ausbeute. Ein Versuch, den Kochpunkt unter vermindertem Druck zu bestimmen, zeigte, dass das beginnende Sieden jedesmal durch Veränderung — Polymerisirung? — unterbrochen wurde, daher Dichtebestimmung unausführbar. Von anderen physikalischen Constanten bringen wir vorläufig einige krystallographische Daten.

Brasilintetramethyläther, $C_{16}H_{10}O(OCH_3)_4$.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

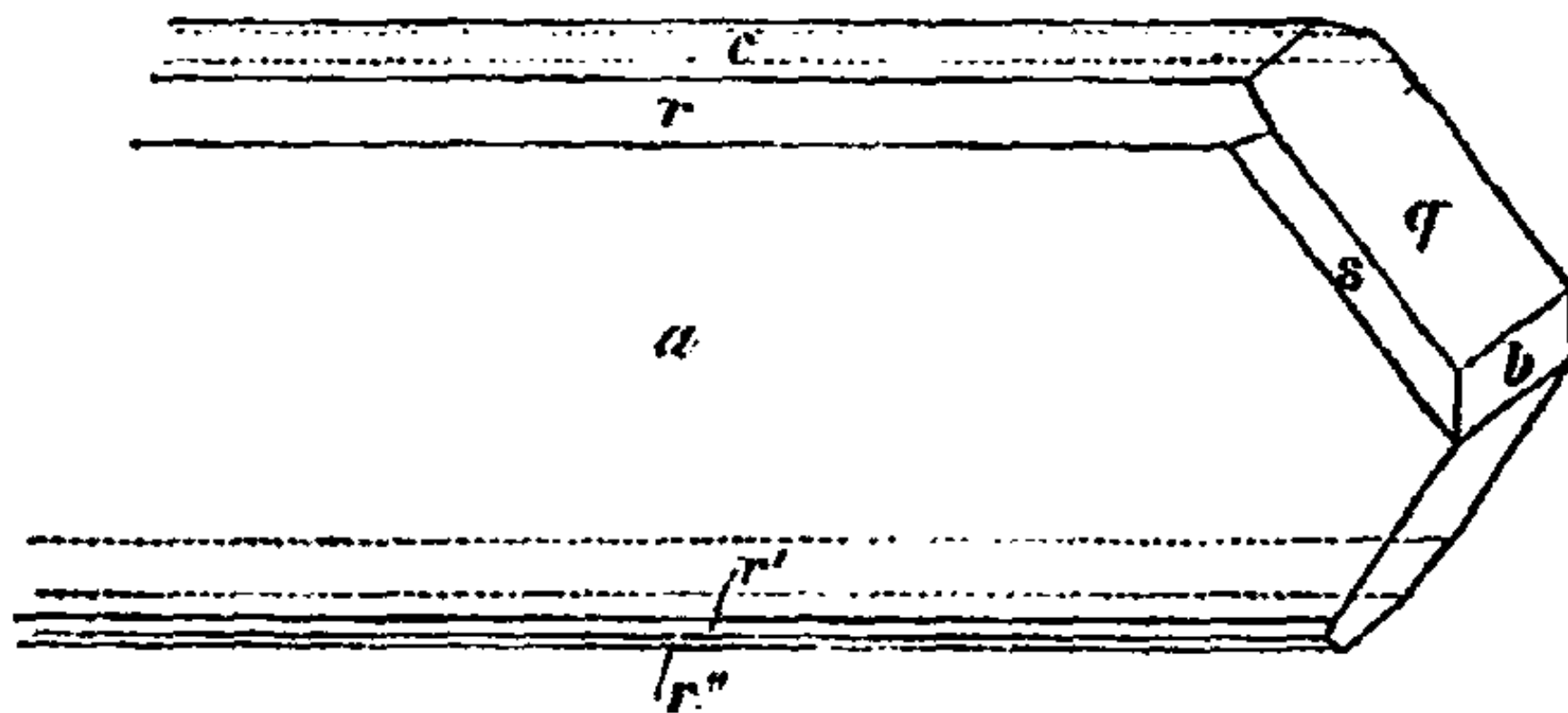
$$a : b : c = 0.84404 : 1 : 1.2961$$

$$\beta = 83^\circ 56'.$$

Beobachtete Formen:

$$a = 100 (\infty P \infty), b = \infty P \infty (010), c = OP (001) r' = P \infty (\bar{1}01), \\ r = -P \infty (101), q = P \infty (011).$$

Daneben ganz schmal ein Hemidoma $r'' = \frac{2}{9}P \infty (2\bar{0}9)$. Der Habitus ist lang prismatisch nach der Orthoaxe b. Entwicklung der Flächen,



wie die Figur zeigt. Derselben entsprach aber nur ein einziger Krystall vollkommen, bei allen übrigen trat s (in der Zone q:a)

= -6P6 (611) oder das Prisma p = ∞P6 (610) mit sehr schw. entw. b auf, wofür 9 ausfiel. Die beiden Flächen s und p waren gerundet und gaben ungenaue Reflexe, daher die Bestimmung etwas unsicher.

Die Krystalle waren stets nur mit dem einen Ende ausgebildet.

	Beobachtet	Berechnet
c : a = (001) : (100) =	*83° 56'	—
c : r' = (001) : (1̄01) =	*61° 15'	—
c : q = (001) : (011) =	*52° 11½'	—
r' : r'' = (1̄01) : (2̄09) =	42° 11'	41° 51⅓'
c : r'' = (001) : (2̄09) =	19° 35'	19° 23⅔'
a : r = (100) : (101) =	30° 25'	31° 12⅔'
r : c = (101) : (001) =	53° 31'	52° 43⅓'
q : a = (011) : (100) =	86° 9½'	86° 17⅓'
b : c = (010) : (001) =	90° 5' (Sch. M.)	90° 0'
b : r = (010) : (101) =	90° 22'	90° 0'
a : r' = (1̄00) : (1̄01) =	34° 45'	34° 49'
q : a = (011) : (1̄00) =	94° 13'	93° 43'
q : r' = (011) : (1̄01) =	72° 56'	72° 51'
q : b = (011) : (010) =	37° 41½'	37° 48⅓'
s : a = (611) : (100) =	10° 13½'	9° 54⅓'
[s' : a' = (6̄11) : (1̄00) =	—	10° 8'
p : a = (610) : (100) =	8° 7½'	9° 24⅔'

Die bis 2 mm langen, 1/6 — 1/10 dicken und breiten Krystalle waren nicht vollkommen durchsichtig, es gelang daher nicht die Lage der optischen Axenebene zu bestimmen. Die Flächen zeigten sich sehr glänzend.

Sehr interessant sind einige morphotropische Betrachtungen. Es ist der Winkel c : a = (001) : (100) = 96° 4' gleich dem Prismenwinkel des Resorcins von 95° 22', beides Winkel von vorwaltenden Flächen gebildet. Ferner findet sich das Makrodoma r : r' = (101) : (1̄01) 61° 22' des Resorcins als c : r' = (100) : (1̄01) = 61° 15' bei unserer Substanz wieder. Die Neigung von o : p = (111) : (110) = 51° 15' und r : p = (101) : (110) = 77° 50' des ersteren entspricht q : c = (011) : (100) = 52° 11½' und r' : a = (1̄01) : (100) = 76° 56' bei letzterer. Es darf daher nicht befremden, dass das Axenverhältniss des Resorcins [nach Groth¹⁾ = a : b : c = 0.9105 : 1 : 0.5404, nach Calderon²⁾

¹⁾ Rammelsberg: Handbuch der kristallogr. physikal. Chemie 1882, Bd. II, 417.

²⁾ Groth: Physik. Kristallographie 1885, 464.

= a : b : c = 0.9123 : 1 : 0.5876] bezogen auf das des Tetramethyläthers des Brasilins sich sehr einfach, wenn auch angenähert, durch $a : b : \frac{1}{2} c$ ausdrücken lässt, oder umgekehrt das der gemessenen Verbindung bezogen auf das des Resorcins durch $a : b : 2 c$. Die chemischerseits gemachte Annahme von Resorcinkernen im Brasilin wird also durch eine offenbare krystallographische Beziehung befürwortet. Dieselbe wird höchst wahrscheinlich beim Brasilin selbst noch mehr hervortreten.

Gewinnung des Brasilintrimethyläthers. Dieselbe erfolgt aus den alkalischen Ausschüttelungen des Tetramethyläthers. Zur Entfernung letzter Spuren desselben behandelt man sie zweckmässig nochmals mit wenig Aether. Das vierfach alkylirte Brasilin bildet sich überwiegend, selbst wenn man drei statt vier Atome Natrium anwendet. Es ist rasch zu arbeiten, will man ein möglichst reines Product erzielen. Die erwähnten Laugen werden schwach angesäuert (besser neutralisirt) und sofort, ohne Entfernung eines ausfallenden, braunen Körpers, der von Aether nicht aufgenommen wird, mit letzterem extrahirt. Die so erhaltene, ätherische Lösung wird zuerst mit Bicarbonat, dann mit Sodalösung geschüttelt, in welchen beiden der Trimethyläther unlöslich ist. Es empfiehlt sich nun fast ganz an der Luft zu verdunsten und zu dem flüssigen Rest concentrirte Natronlauge zu fügen.

Dann fällt sofort das beinahe reinweisse Natronsalz des Trimethyläthers aus, welches man absaugt, mit wenig Aetheralkohol auswäscht, zur letzten Reinigung nochmals mit geringer Menge destillirten Wassers aufnimmt und nach der Filtration mit gewaschener Kohlensäure fällt.

Die Anwendung einer stärkeren Säure, z. B. Salzsäure im Ueberschuss, bewirkt zunächst Gelbfärbung und alsdann, namentlich bei dem nicht völlig reinen Körper, in verhältnissmässig kurzer Zeit die Umwandlung in eine braune amorphe Masse. Löst man dieselbe von Neuem in verdünnter Natronlauge, so scheidet sich der Triäther wiederum krystallinisch, aber nun unreiner, ab. Die Krystallform scheint demnach an den Wassergehalt gebunden zu sein. Bei sehr reinem Product gelingt es, selbst bei überwiegender Säure, durch rasches Abfiltriren und Auswaschen den festen Zustand dauernd zu erhalten. — Durch Trocknen bei 100° entweicht das Wasser und bleibt, wie nunmehr vorauszusehen, ein braunes Harz zurück. Wir fanden eine Gewichtsverminderung um 1. 3.40 pCt., 2. 3.95 pCt., 3. 3.85 pCt., welcher Verlust einem Wassergehalt von etwa $\frac{3}{4}$ Molekül auf 1 Molekül Substanz entspricht, berechnet = 3.90 pCt. Der amorphe Rückstand liess keinen anorganischen Gehalt erkennen und wurde selbst nach monatelangem Stehen nur theilweise und undeutlich krystallinisch. Wir verbrannten daher die lufttrockene Substanz.

	Berechnet für $C_{16}H_{11}O_5(CH_3)_3 + \frac{3}{4} aq.$	Gefunden	
		I.	II.
C	66.76	66.32	66.34 pCt.
H	6.30	5.68	5.95 »

Es konnte nun ein Gemenge von wenig Di- und viel Trimethyläther vorliegen, da dieselben sehr nahe übereinstimmende Zahlen ergeben, fordert doch

	der erstere	der letztere
C	68.79	69.15 pCt.
H	5.73	6.09 »

Dagegen verlangt die Acetylverbindung

	des Dimethyläthers	des Trimethyläthers
C	64.39	68.11 pCt.
H	5.85	5.95 »

Wir haben daher die Acetylverbindung bereitet und analysirt.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5(CH_3)_3(CH_3CO)$	Gefunden
C	68.11	68.04 pCt.
H	5.95	6.34 »

Als Controlle des Ganzen ist von uns der Trimethyläther schliesslich in den Tetramethyläther übergeführt worden, den wir am Schmelzpunkt und am übrigen Verhalten erkannten. Letzteres betrifft die Begleiterscheinung eines gelben amorphen Körpers und die Rothfärbung in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser verschwindend. — Die verbrannte Acetylverbindung krystallisirt auffallend leicht aus Alkohol und schmilzt bei 95—97° C., während sie schon bei 78° C. zusammensintert und sich bräunt. Der Trimethyläther beginnt bei 60° C. bereits Wasser abzugeben, wodurch, wie leicht einzusehen, der Schmelzpunkt unbestimmter wurde. Eine deutliche Verflüssigung scheint bei 74° C. stattzufinden.

In verdünntem Alkohol gelöst giebt der Trimethyläther mit einer Spur Eisenchlorid versetzt eine mattbraune Färbung, während Tetramethyläther gar keine Farbenreaction, dagegen Brasilin die bekannte Braunfärbung liefert. — Die Lösung des Trimethyläthers in Natronlauge ist völlig farblos und bleibt ganz unverändert. Mit verdünnter Salz- und Salpetersäure lässt sich bei der reinen Substanz keine Farbstoffbildung hervorbringen.

Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, dass mindestens zwei Hydroxyle zur Brasileinbildung nothwendig sind und dass das fünfte Sauerstoffatom nicht in Form eines Hydroxyles vorkommt, wofür auch die von uns vergeblich versuchte Darstellung eines Pentamethyläthers spricht.

Das weitere Studium der alkylirten Brasiline wird neue Aufschlüsse in dieser Hinsicht liefern. Nur soviel sei noch erwähnt, dass die Beobachtung beim Schmelzpunkt des Triäthers und der zugehörigen Acetylverbindung aus physikalisch-chemischen Gründen ein Gemenge von Isomeren nicht ausschliesst, deren Trennung vorerst nicht versucht wurde. Zur Controlle schliesslich, dass mindestens 2 Hydroxyle in der That eine Rolle bei der Brasileinbildung spielen, haben wir auch den Tetramethyläther unter verschiedenen Bedingungen — durch Kaliumpermanganat in berechneter Menge zur Brasileinbildung — durch Salpetersäure in ätherischer Lösung nach der Brasileindarstellungsmethode oxydirt. Dabei wurde zum allergrössten Theil das unveränderte Ausgangsmaterial zurückerhalten, neben einem gelben amorphen Körper. Im entgegengesetzten Falle der Brasileinbildung wäre ein in der Hauptsache einheitliches Oxydationsproduct zu erwarten gewesen.

II. Bromirung des Tetramethyläthers.

Wir untersuchten ferner das Verhalten des Broms gegenüber dem Tetramethyläther. Schon die letzte Notiz (l. c.) berichtete kurz über ein wahrscheinliches Additionsproduct. Gearbeitet wurde mit einer Eisessiglösung des Aethers 1 : 5 und einer solchen des Broms 1 : 10, deren Titre zuvor festgestellt war. Fügt man genau soviel Brom hinzu, als einem Monobromsubstitutionsproduct entspricht, so hat die Lösung ein nur blossrothes Aussehen und wird durch sofort zugefügtes Wasser völlig weiss gefällt. Abfiltrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt der neue Körper 3 — 4 cm lange, schneeweisse Prismen dar vom Schmelzpunkt 180—181° C. constant. Die Analyse ergab nach dem Trocknen bei 100°:

Ber. für $C_{16}H_9BrO_5(CH_3)_4$		Gefunden
C	57.00	57.60 pCt.
H	4.99	5.78 »
O	19.00	— »
Br	19.00	18.81 »

Mithin liegt ein Monobromsubstitutionsproduct vor. Setzt man mehr Brom, als einem eintretenden Atom entspricht, zu, so nimmt die Flüssigkeit an den Rändern ein kirschrothes Aussehen an. Die wässrige Ausfällung liefert ein fleischfarbenedes Product, aus dem sich nur kleine Mengen der eben beschriebenen Substanz gewinnen lassen. Es liegt offenbar ein Gemenge zweier Körper vor. Je mehr Brom man zugefügt, je tiefer braunroth wird die Lösung, je tiefer kirschroth die Ausscheidung auf Wasserzusatz. Den Höhepunkt der Intensität in beiden Fällen erzeugt die Zugabe von so viel Brom, als 2—3 Molekeln entspricht. Lässt man nun bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so findet nach einiger Zeit schwache Entwicklung von Bromwasser-

stoffsäure statt und es krystallisirt im Laufe mehrerer Stunden ein Haufwerk tief rothbrauner, schwach seidglänzender Krystalle aus. Abgesogen, zuerst mit Eisessig, dann mit absolutem Aether gewaschen, wobei festgestellt wurde, dass letzterer zuletzt frei von Brom und Bromwasserstoffsäure abließ, getrocknet im Exsiccator über Aetzkalk. Um möglichst Zersetzung auszuschliessen, arbeiteten wir unter Vermeidung directen Sonnenlichts. Die letzten Antheile Feuchtigkeit schienen sich erst durch wochenlanges Stehenlassen im Exsiccator entfernen zu lassen, so dass man Krystallwasser oder Eisessig annehmen muss (wofür sich auch anderweit Beispiele finden). Rascher und ohne Entweichung wägbarer Mengen Brom (wir überzeugten uns speciell davon) brachte Trocknen im entwässerten Luftstrom bei 100° C. den Körper zum constanten Gewicht.

	Berechnet für $C_{16}H_8Br_4(CH_3)_4O_5$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	36.36	36.40	36.47	—	
H	3.03	3.50	3.24	—	»
Br	48.48	—	—	47.40	»

Die Substanz scheint also der Analyse nach ein Tetrabromtetramethylbrasilin zu sein. Sie enthält Additionsbrom, denn unter verdünntem Ammoniak oder verdünnter Sodalösung zerrieben, filtrirt und mit $\frac{1}{10}$ Silbernitrat titirt gaben gewogene Mengen verschiedener Bereitungen 1. 26.40 pCt., 2. 26.1 pCt.¹⁾, 3. 23.72 pCt. Brom. Berechnet für zwei addirte Bromatome der letztangegebenen Formel = 24.24 pCt. Dagegen fordert ein tribromsubstituirtes, monobromaddirtes Product 12.14 pCt. locker gebundenes Brom, und ein monobromsubstituirtes, tribromaddirtes Derivat 36.10 pCt. Es liegt mithin hier ein kurzer Hand als Dibromtetramethylbrasilindibromid zu bezeichnender Körper vor. Inzwischen ausgeführte Bromirungen machen die Existenz noch einer zweiten, ähnlichen Verbindung wahrscheinlich. Nach der Fortnahme des Additionsbroms bleibt eine gelbbraun gefärbte Substanz zurück, die noch nicht weiter untersucht wurde. Bei Zusatz von mehr Brom, als drei Molekeln entspricht, erhält man nur eine geringe Menge von Krystallen, bei noch mehr Halogen scheidet sich garnichts mehr aus und die Lösung wird heller. Arbeitet man schliesslich mit einem grossen Ueberschuss, so ist die sofortige Fällung mit Wasser nicht roth sondern lehm Braun. Bemerket sei noch, dass wir mit Jod ebenfalls ein sehr schön krystallisirtes Additionsproduct erhielten, das näher studirt werden soll.

¹⁾ Zweckmässig wird nach der Filtration zuerst mit Silberlösung im Ueberschuss gefällt, der Niederschlag mit etwas Aetzkalk geglüht, nochmals gelöst und dann titirt (um eine Spur Farbstoff zu entfernen).

Da der Tetramethyläther des Brasilins Brom addirt, so war ein Gleiches bei dem Brasilin selbst vor auszusehen. Fügt man zu einer siedenden Eisessiglösung des Brasilins so viel Brom nach und nach zu, als vier bis sechs Molekeln desselben entspricht, so beginnt sich bereits während des Kochens ein neuer Körper in rothbraunen Nadelchen abzuscheiden. Letztere vermehren sich stark nach dem Erkalten der Lösung, werden abgesogen, mit Eisessig gewaschen und im getrockneten Luftstrom wie oben erwähnt behandelt.

Wir fanden dabei einen Feuchtigkeitsgehalt der constant etwa 2 aq. entsprach. Es berechnen sich mit demselben die ausgeführten Analysen auf ein Tribrombrasilindibromid.

Ber. für $(C_{16}H_{11}Br_3O_6)Br_2 + 2 aq.$		Gefunden	
C	26.70	26.85	26.62 pCt.
H	2.09	2.04	1.77 »
Br ₅	55.63 (Gesamtbrom)	57.51	56.08 »
Br ₂	22.25 (sog. Additionsbr.)	21.2	22.00 »
2aq	5.00	5.04	— »

Es soll indessen damit noch kein Endurtheil verbunden werden. Besonders aber über die Natur der dargestellten zwei sogenannten Halogenadditionsproducte. Enthält das Brasilin, wie höchst wahrscheinlich, Resorcinkerne, so dürfte man nicht weit vom Ziel abirren, wenn man an die Halogenketohydrobenzole und Naphtaline, die von Th. Zincke und seinen Schülern erhalten wurden, denkt (diese Berichte XXI, 1044 und 2723), wenigstens bei der zuletzt erwähnten Substanz. Bei der Bromadditionsverbindung des Tetramethyläthers wird man indessen die Annahme so lange ausschliessen müssen, als nicht Resorcine, die alkylirt sind, ähnliche Derivate von Hydrobenzolen erzeugen lassen, welches nach Liebermann und Dittler, sowie H. Claasen (diese Berichte XI, 1438) nicht der Fall zu sein scheint. Doch ist dies noch eingehender festzustellen.

III. Oxydation des Brasilins.

Es hat bis jetzt nicht gelingen wollen, weitere directe Oxydationsproducte als das Brasileïn (oder die Brasileïne?) zu gewinnen. In den meisten Fällen stellte sich eine Zertrümmerung der Molekel ein. Auf folgende Weise ist man sicher, zu einem, wie es scheint, directen Oxydationsproduct zu kommen. 2.7 g Brasilin werden mit 150 ccm Wasser übergossen und dann 10 ccm Natronlauge von etwa 1.37 g spec. Gew. zugefügt, bis zur Lösung umgeschwenkt und 36 Stunden ein mässig starker Luftstrom durchgeleitet. Alsdann hat die rothe Brasileïnfärbung einer rein braunen Platz gemacht. Man filtrirt, säuert an und zieht mit viel Aether aus. Die braune, moosgrün fluorescirende, ätherische Lösung empfiehlt es sich mit 50 ccm einer

Natriumbicarbonatlösung (20 : 100) zu schütteln und dreimal mit kleinen Mengen Wasser nachzuwaschen. Die vorher dunkelbraune Farbe des Aethers ist in ganz lichtgelb umgeschlagen. Er wird nun durch ein ungenässtes Filter getrieben, zum Haupttheil abdestillirt und der Rückstand in einer grösseren Uhrschaale verdunsten gelassen. Als bald beginnt das Anschliessen eines Haufwerks feiner, nadelförmiger, nahezu weisser Krystalle. Der letzte Rest des Aethers ist aber davon abzugliessen (und für sich zu verdampfen), worauf sofort zweimal mit derselben Flüssigkeit gewaschen werden muss. Die neue Verbindung, luft- und exsiccator-trocken, verliert die letzten Antheile Feuchtigkeit bei 100° C. Der Schmelzpunkt liegt alsdann bei 267 bis 269° C. und beträgt die Ausbeute 4—5 pCt. des angewandten Brasilins. Dieselbe verringert sich aber noch durch die nothwendige, zweimalige Umkrystallisation aus Alkohol. Die nun völlig reine, krystallwasserfreie Substanz erweicht scharf und unverändert bei 271° C. Sie stellt alsdann hellbräunliche, flache, mikroskopische Nadeln von Demantglanz dar, etwa 1—2 mm lang. Wir haben zur vorläufigen Feststellung der empirischen Formel drei Analysen ausgeführt.

	I.	II.	III.
C	61.56	60.95	61.70 pCt.
H	4.31	3.45	3.61 »
O	34.13	35.60	34.69 »

Die mittlere Verbrennung rührt vom reinsten Material her und stimmt auch am besten zu dem angenommenen einfachsten Atomverhältniss $C_{20}H_{14}O_9$, welches verlangt C = 60.30 pCt., H = 3.52 pCt., O = 36.18 pCt. Nimmt man in heissem Wasser mit einigen Tropfen Alkohol auf, so tritt auf Zusatz von verdünnter Eisenchloridlösung eine schwach violette, wenig intensive Färbung ein. Die Unlöslichkeit in Bicarbonatlösung, die theilweise Lösung in Soda und die leichte in Natronlauge (verdünnt) deutet auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen. Ebenso ist die Reihenfolge betreffs Aether (schwierig), heissem Wasser und Alkohol (besser). Durch Salpetersäure wird eine citronengelbe Färbung hervorgerufen. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure lässt auf Wasserzusatz die Verbindung scheinbar unverändert ausfallen. Beim Erhitzen Bräunung vor dem Schmelzen, darauf Verkohlung unter theilweiser Sublimation gelber, demantglänzender Schuppen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich und Wadensweil, im October 1888.

556. Karl Metzeler: Berichtigung.

(Eingegangen am 6. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bei der Abfassung meiner im 13. Heft dieser Berichte¹⁾ erschienenen Notiz über ein Jodderivat des Chinons habe ich übersehen, dass ein Dijodchinon schon beschrieben worden ist und zwar von Richard Seifert²⁾, welcher dasselbe durch Oxydation des aus Dijod-*p*-Nitrophenol dargestellten Dijodparaamidophenols erhalten hat. Derselbe hat diesen Körper nur ganz kurz beschrieben und eine ausführlichere Untersuchung in Aussicht gestellt, welche aber meines Wissens nicht veröffentlicht worden ist. Uebrigens ist mein Dijodchinon offenbar nur isomer mit dem seinigen, da ersteres wahrscheinlich ein Para-Dijodderivat ist, während das Seifert'sche die Jodatome in der Metastellung enthalten muss, eine Verschiedenheit, die sich auch in den Schmelzpunkten ausspricht, da ich den Schmelzpunkt 157—159° fand, während Seifert angiebt, sein Dijodchinon schmelze bei 177—179°.

München, den 3. October 1888.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2554.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie, N. F., 28, 437.

Berichtigung:

Jahrg. XXI, No. 13, S. 2505, Z. 6 v. o. lies: »H 4.21« statt »H 4.61«.

Nächste Sitzung: Montag, 29. October 1888, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 29. October 1888.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Das Vorsitzende erinnert nochmals an den Festgruss, welchen der Vorstand an das Ehrenmitglied der Gesellschaft, Hrn. Prof. Dr. Kopp in Heidelberg, gelegentlich seines fünfzigjährigen Doctorjubiläums gerichtet hat. In der letzten Sitzung sei bereits ein Schreiben verlesen worden, in welchem der Jubilar seinem Dank für die ihm gewordene Anerkennung in beredten Worten Ausdruck gegeben habe. Seitdem sei von verschiedener Seite der Wunsch ausgesprochen worden, dass der Festgruss dem Wortlaute nach der Gesellschaft zur Kenntniss gebracht werden möge. Diesen Kundgebungen entsprechend verliest der Vorsitzende das folgende Schriftstück:

FESTGRUSS

AN DEN GROSSHERZOGLICH BADISCHEN GEH. RATH
UND PROFESSOR AN DER GROSSHERZOGLICHEN RUPRECHT-CAROLINISCHEN
UNIVERSITÄT HEIDELBERG,

HRN. DR. HERMANN KOPP,

EHRENMITGLIED DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

ZUR FEIER

SEINES 50JÄHRIGEN DOCTORJUBILÄUMS
VOM VORSTANDE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

Hochverehrter Herr!

Inmitten der zahlreichen Körperschaften, welche aus der Nähe und aus der Ferne zum heutigen Feste sich um Sie schaaren, erscheint auch, Glückwünsche darbringend und dem Gefühle dankbarer Bewunderung Ausdruck leihend, die Deutsche chemische Gesellschaft.

Ein halbes Jahrhundert ist verflossen, seitdem Ihnen die Marburger philosophische Facultät die Doctorwürde ertheilt! Mit welcher Genug-

thung, mit wie freudigem Stolze dürfen Sie auf die ruhmvoll durchmessene Laufbahn zurückblicken! Allein Ihre wissenschaftliche Arbeit begann nicht erst mit der Doctordissertation, in welcher der deutsche Gelehrte in der Regel die Erstlingsfrucht selbständiger Studien niederzulegen pflegt. Fast könnte es scheinen, als ob Sie sich einen älteren Forschungsgenossen, der Ihnen später innig befreundet werden sollte, als Vorbild genommen hätten; denn wie Friedrich Wöhler's Arbeit über Schwefelcyanverbindungen schon veröffentlicht war, als der Zwanzigjährige noch in Marburg Medicin studirte, so hatte auch der Marburger Studiosus der Philosophie Hermann Kopp, neunzehnjährig, bereits sein Differentialbarometer construirt und in Poggendorff's Annalen beschrieben, als er bei der Facultät seine Inauguraldissertation: »*De oxydorum densitatis calculo reperiendae modo*« einreichte.

Wohl ist Demjenigen, der am heutigen Feste Ihre reiche Lebensarbeit zu überblicken strebt, eine dankbare, aber auch eine schwierige Aufgabe zugefallen; hat er doch die ganze Grenze, welche sich langgestreckt zwischen Chemie und Physik hinzieht, abzuschreiten.

Ausgangspunkt Ihrer vieljährigen Forschungen war die Frage: wie werden die physikalischen Eigenschaften einer Verbindung von ihrer Zusammensetzung bedingt, in anderen Worten: welchen Einfluss auf die Gestaltung dieser Eigenschaften üben die einzelnen Bestandtheile derselben? Waren Sie, vorwiegend auf den Beobachtungen anderer Forscher fussend, dieser Frage umfassend zunächst für Mischungen und Lösungen nähergetreten, so hatten Sie doch auch schon frühzeitig chemische Verbindungen in den Kreis Ihrer Betrachtungen miteingeschlossen; in der That war das specifische Gewicht starrer Körper, zumal der Oxyde und mancher Salze, bereits in Ihrer Dissertation von diesem Standpunkte aus erörtert worden. Bestimmter tritt uns die von Ihnen nunmehr verfolgte Richtung in der bahnbrechenden Arbeit »Ueber die Vorausbestimmung des specifischen Gewichtes einiger Klassen chemischer Verbindungen« entgegen, welche alsbald die Augen der wissenschaftlichen Welt auf den jungen Forscher lenkte. Im Vordergrund erscheint nun auch bei Fortsetzung dieser Arbeit die schon von Dumas flüchtig gestreifte Betrachtung der Räume, welche die in den Symbolen der Elemente oder in den Formeln der Verbindungen gegebenen Gewichtsmengen erfüllen. Die Betrachtung dieser Räume, welche in der Wissenschaft nacheinander die Bezeichnung specifische Volume, Atomvolume, Molecularvolume erhalten, gewann an Boden, insbesondere als sich Ihre Studien auf ganze Reihen organischer Verbindungen erstreckten. Es ergab sich sofort, dass für chemisch ähnliche Verbindungen einer gleichen Differenz der Zusammensetzung auch eine gleiche Differenz der specifischen Volume entspricht, dass überhaupt

ganz unverkennbare Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem specifischen Volum derselben nachweisbar sind, dass sich die specifischen Volume der Flüssigkeiten in der That auf ihre elementare Zusammensetzung zurückführen lassen. So waren Sie denn schon auf der Schwelle Ihrer Laufbahn zur Erkenntniss von Gesetzmässigkeiten gelangt, welche Allen, die später dieses Weges zogen, als Landmarken gedient haben.

Im weiteren Verlaufe Ihrer Forschungen musste sich die Frage aufwerfen, bei welcher Temperatur die specifischen Volume miteinander zu vergleichen seien. Schon frühzeitig hatten Sie wahrgenommen, dass, während die Vergleichung der specifischen Volume verschiedener Körper — des Wassers, des Alkohols, des Aethers z. B. — bei derselben Temperatur eine einfache Beziehung nicht erkennen liess, eine solche alsbald zu Tage trat, wenn diese Volume bei den Siedepunkten, allgemein bei correspondirenden Temperaturen, wie Sie dieselben nannten, d. h. bei solchen, denen gleiche Dampfspannung entspricht, verglichen wurden. Mehr und mehr machte sich mit dieser Erkenntniss das Bedürfniss geltend, für erspriessliche Klärung dieser Verhältnisse die specifischen Volume einer grösseren Reihe von Verbindungen bei den Siedetemperaturen durch sorgfältige Versuche zu ermitteln. Bei Verwerthung des durch Ihre Anstrengungen gewonnenen umfangreichen Materials zeigte es sich nun, dass das specifische Volum einer Verbindung nicht ausschliesslich von ihrer atomistischen Zusammensetzung abhängt, sondern dass auch die Gruppierung der Atome im Molecul einen wesentlichen Einfluss ausübt. Im Hinblick auf die damals vorwaltend typische Auffassung der chemischen Verbindungen standen Sie der Frage gegenüber: welche Regelmässigkeiten bieten die Glieder desselben Typus, oder allgemeiner gefasst: welche Beziehungen lassen sich zwischen dem specifischen Volum und der chemischen Constitution der Verbindungen nachweisen? Das von Ihnen Erkannte hat lange Zeit, auch nachdem die typischen Anschauungen zum Theil anderen Ansichten über die Constitution der Verbindungen hatten weichen müssen, seine Bedeutung behalten; überdies ist es den vielen Forschungen der letzten Jahre, welche weitere Einblicke in dieses Gebiet anstreben, jederzeit sichere Unterlage geblieben.

Aber längst schon waren es nicht mehr ausschliesslich die Beziehungen zwischen dem specifischen Volum und der Zusammensetzung der Verbindungen gewesen, denen sich Ihre Aufmerksamkeit zugelenkt hatte. Hand in Hand mit jenen Arbeiten war eine Reihe jahrelang fortgesetzter Untersuchungen gegangen, welche gezeigt hatten, dass die Siedepunkte der Verbindungen in ähnlicher Weise von der Zusammensetzung abhängig sind, wie dies für die specifischen Volume von Ihnen erkannt worden war. Und auch auf diesem Gebiete der

Forschung, deren Ergebnisse alsbald für die praktische ebenso sehr wie für die wissenschaftliche Chemie allseitige Verwerthung fanden, sind Ihre Arbeiten grundlegende gewesen, und die mannichfaltigen Untersuchungen über dieses Thema, welche gerade in neuerer Zeit besonders zahlreich waren, haben im grossen Ganzen doch nur die dem Fortbau der Wissenschaft entsprechende Weiterentwicklung der Gedanken gebracht, welche von Ihnen bereits vor vierzig Jahren ausgesprochen worden sind.

Und noch einer anderen physikalischen Eigenschaft der Körper, der specifischen Wärme, sind Sie nähergetreten. Der Leser Ihrer im Laufe der sechziger Jahre über diesen Gegenstand veröffentlichten Abhandlungen weiss nicht, ob er mehr die lichtvolle Zusammenfassung alles dessen, was vor Ihnen in dieser Frage gearbeitet worden war, oder aber die Fülle der neuen Versuche und die Sicherheit der aus ihnen gezogenen Schlüsse bewundern soll. In dem Theile der Arbeit, welcher insbesondere die specifische Wärme der starren Körper betrifft, verfolgen Sie, Ihren Ueberlieferungen getreu, auch diese physikalische Eigenschaft der Körper in ihrem Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung derselben.

Auch die Beziehungen endlich, welche zwischen der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung der Körper obwalten, sind mehrfach Gegenstand Ihrer Forschung gewesen. In der That behandelten Sie diese Frage bereits in der Schrift, mit der Sie sich in Giessen habilitirten; schon damals zeigten Sie, dass isomorphe Körper — in sehr vielen Fällen wenigstens — gleiches specifisches Volum besitzen, dass ihren kleinsten Theilchen daher nicht nur gleiche Form, was Mitscherlich bereits gefunden hatte, sondern auch gleiche Grösse zuzusprechen ist.

Alle diese Forschungen, wie verschieden und wie mannichfaltig die Fragen sind, welche sie behandeln, stehen gleichwohl miteinander im engsten Zusammenhange, sie sind Glieder eines grossen Ganzen, welches in allen seinen Theilen dieselbe zähe Ausdauer, dieselbe Schärfe der Beobachtung und dieselbe nüchterne Wahrheitsliebe seines Urhebers bekundet. Gerade in dieser Beziehung auch haben diese Arbeiten auf die Entwicklung der Chemie und zumal der physikalischen Chemie einen durchschlagenden Einfluss geübt, indem sie den jüngeren Forschern Vorbilder für den Anbau des Grenzgebietes zwischen Chemie und Physik gewesen sind.

Zeigt sich in den angeführten Forschungen die Ihnen eigene speculative Neigung in glücklichster Verschmelzung mit der Freude am Versuche, so haben Sie doch auch eine ganze Reihe von Untersuchungen ausgeführt, in denen das Experiment ganz eigentlich in den Vordergrund tritt. Hierher gehören Ihre umfassenden Arbeiten über die specifische Wärme der Flüssigkeiten, über die Ausdehnung fester

Körper durch die Wärme, über die Volumveränderungen der Körper beim Erwärmen und beim Schmelzen. Die im Laufe dieser Arbeiten ausgeführten Versuche zählen nach vielen Hunderten. Die Geschichte verzeichnet nur wenige Fälle, in denen ein einzelner Forscher die Wissenschaft mit einer ähnlichen Fülle von Beobachtungen bereichert hätte.

Noch dürfen wir bei diesem flüchtigen Rückblicke auf Ihre Arbeiten eines Dienstes nicht vergessen, den Sie, aus der engeren Umgrenzung Ihrer Studien heraustretend, der Wissenschaft geleistet haben. Waren Sie doch Einer der Ersten, welche über ein lange dunkel gebliebenes Gebiet von Erscheinungen Licht verbreiteten! Im Anschlusse an Sainte-Claire Deville's Mittheilungen über die Spaltung mancher Verbindungen unter dem Einflusse hoher Temperaturen machten Sie darauf aufmerksam, dass die vielfach beobachteten anomalen Gasvolumgewichte auf Dissociationserscheinungen zurückzuführen seien, eine Auffassung, welche einige Jahre später durch Pebal's schönen Versuch der Diffusion des Salmiakgases durch ein Diaphragma auf das Glänzendste bestätigt ward. Eine lange unfruchtbare Discussion war hiermit zu einem befriedigenden Abschlusse gelangt.

Allein Ihre speculativen und experimentalen Forschungen, umfassend und grundlegend wie sie gewesen sind, bilden doch nur einen Theil der Arbeit, welche Sie der Wissenschaft gewidmet haben. Das Bestreben, den Vorgängern auf den von Ihnen betretenen Wegen allseitig gerecht zu werden, welches uns aus Ihren Schriften so wohlthuend anmuthet, hatte schon frühzeitig den Sinn für historische Studien in Ihnen wachgerufen, und so kam es, dass der kaum fünfundzwanzigjährige Privatdocent in Giessen die gelehrte Welt mit einer grossartig angelegten Geschichte der Chemie in Erstaunen setzen konnte, in welcher wir weit eher die gereifte Frucht lebenslang fortgesetzter Studien, als die Erstlingsarbeit eines jugendlichen Historikers zu erblicken glauben. Die geradezu phänomenale Leistung würde aber auch nicht möglich gewesen sein, wenn nicht Ihrer umfassenden Gelehrsamkeit, zumal Ihrer gründlichen Kenntniss der Literatur des Alterthums wie der Neuzeit, unvergleichliche Arbeitskraft und eiserne Festigkeit des Willens die Hand gereicht hätten. Erfahren wir doch von einem Zeitgenossen, dass selbst Liebig's Beredsamkeit, der nicht leicht Einer widerstand, den in seine historischen Studien Vertieften nicht in's Freie zu locken vermochte! Der Erfolg war aber auch der Anstrengung entsprechend. Jeder Unbefangene musste zugeben, dass keine Literatur irgend welchen Volkes sich eines ähnlichen Werkes rühmen konnte. Auch ist seit jener Zeit kein Buch erschienen, welches, was Gründlichkeit der Quellenforschung, Reichthum des Inhalts und Zuverlässigkeit der Angaben betrifft, entfernt mit dem Ihrigen verglichen werden könnte.

Durch Veröffentlichung Ihrer Geschichte sind Sie Mitarbeiter an allen neueren Lehrbüchern der Chemie geworden, denn wo immer sich eingehendere historische Daten finden, werden dieselben als Ihrem Werke entnommen aufgeführt. Schon nach einem Jahrzehend war die grosse Auflage des Buches vollständig vergriffen, und heute gelingt es schwer und nur mit grossen Opfern, noch ein Exemplar desselben zu erringen. Wann wird die mit lebhaftester Ungeduld erwartete neue Ausgabe erscheinen? Zürnen Sie uns nicht, dass wir an Ihrem Jubeltage halb fragend, halb bittend an Sie herantreten. Aber es ist allbekannt, welche umfassenden Studien Sie für diesen Zweck gemacht haben. Freunden, denen Sie Einblick in das während vier Jahrzehenden angesammelte und bereits vollständig geordnete Material gestattet haben, können nicht genug von den mannichfaltigen neuen Auffassungen erzählen, welche aus Ihren Forschungen hervorgehen. Aber auch den Nichteingeweihten sind die grossen historischen Werke bekannt, welche Sie seitdem veröffentlicht haben: die drei Stück »Beiträge zur Geschichte der Chemie«, die »Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit«, welche einen Theil der auf Veranlassung des Königs Maximilian II. von der historischen Commission der bayerischen Akademie herausgegebenen Geschichte der Wissenschaften in Deutschland bildet, die beiden Bände der »Alchemie in älterer und neuerer Zeit«, alle diese Werke, wie umfangreich und selbständig sie sind, lassen sich in gewissem Sinne als Prolegomena für die neue Auflage der grossen Geschichte der Chemie betrachten. Hoffen wir im Interesse der Wissenschaft, dass sich die Veröffentlichung derselben nicht mehr allzulange verzögern möge!

Man sollte denken, dass die Entfaltung Ihrer historischen Studien neben den kaum verminderten chemischen und physikalischen Untersuchungen Ihre Kraft vollständig in Anspruch genommen hätte; allein der mit dem Goldstaub der Zeit Geizende ist gleichwohl noch im Stande, nach den verschiedensten Richtungen hin anderweitige literarische Thätigkeit zu üben. Wir denken hier zunächst an die von Krystallkundigen so hochgeschätzte »Einleitung in die Krystallographie« mit dem prächtigen Atlas, zumal aber an das schöne in Gemeinschaft mit Ihren Freunden Heinrich Buff und Friedrich Zammerer veröffentlichte »Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie«, dem ganze Generationen von Chemikern ihr physikalisches Wissen verdanken. Und bedürfte es noch eines Hinweises, wie leicht und anmuthig die Tinte Ihrem Kiel entquillt, so würden wir an die Gratulationsschriften erinnern, welche Sie Ihren Freunden auf den Geburtstagstisch legen, an die *Aurea catena Homeri* und an die mit attischem Salze gewürzten Mittheilungen »Aus der Molecularwelt«, in denen uns Ihr unverwüthlicher Humor die grossen Eirungenschaften der Wissenschaft in scherzhaftem Gewande vorführt. Aber noch eines anderen für die chemische Forschung

bedeutungsvoll gewordenen Unternehmens, welches Ihre Thatkraft in's Leben gerufen hat, müssen wir hier dankerfüllt gedenken. Die lange Reihe der von Berzelius herausgegebenen Jahresberichte war mit dem Tode des schwedischen Meisters zum Abschlusse gelangt. Nicht ohne Zögern und erst nach reiflicher Ueberlegung entschlossen Sie sich in Gemeinschaft mit Liebig und einer Anzahl von Fachgenossen zur Herausgabe eines neuen chemischen Jahresberichtes auf erweiterter Basis, in welchem auch die angrenzenden Wissenschaften Platz finden sollten. Allerdings hätten sich geeignete Kräfte für ein solches Unternehmen nicht wohl glücklicher vereint finden lassen als in Giessen, welches damals für eine Zeit der Mittelpunkt des chemischen Lebens in Deutschland geworden war. Heinrich Buff und Friedrich Zamminer traten für die physikalischen Disciplinen ein; Heinrich Will übernahm die organische Chemie, Carl Ettling die Mineralogie, Ernst Dieffenbach die Geologie, Friedrich Knapp endlich die chemische Technologie. Ihnen ward neben der Bearbeitung der physikalischen, theoretischen und anorganischen Chemie die nicht leichte Aufgabe zu Theil, jene ausgezeichneten, aber gelegentlich auch widerstrebenden Kräfte für die Erreichung des grossen Zieles zu verschmelzen. Schliesslich liessen sich aber doch Alle Ihre Herrschaft willig gefallen, weil sich Keiner der Aufgabe, solche Herrschaft zu üben, gewachsen fühlte. Und so erschienen denn in dem bewegten Jahre 1848 die beiden ersten Bände dieses gross angelegten Werkes, welches, ein Bedürfniss der Zeit, in kurzer Frist die weiteste Verbreitung gefunden hat. Der gewaltige Vorschub, welchen der »Jahresbericht« den Fortschritten der Wissenschaft geleistet hat, ist der älteren vielleicht noch mehr als der jüngeren Generation in dankbarer Erinnerung. Jahrzehende lang sind Sie an der Spitze dieser Berichterstattung geblieben, welche durch ihre Genauigkeit, Reichhaltigkeit und Unparteilichkeit frühere ähnliche Bestrebungen völlig in den Schatten gestellt hat; auch haben Sie den »Jahresbericht« nicht eher in andere Hände übergehen lassen, als bis Sie denselben als eine durch allgemeinste Anerkennung auf solider Basis begründete Institution der wissenschaftlichen Welt hinterlassen konnten.

Noch sind die Fachgenossen dem langjährigen Herausgeber von Liebig's Annalen zu lebhaftestem Danke verpflichtet. Schon frühzeitig ein eifriger Mitarbeiter, sind Sie später in die Redaction dieser altberühmten chemischen Zeitschrift eingetreten, und wir Alle wissen, wie lange Sie ganz eigentlich der Führer derselben gewesen sind. Vor wenigen Wochen ist der hundertundsiebentzigste Band erschienen, welcher Ihren gefeierten Namen unter denen der Herausgeber verzeichnet.

Und zu dieser eigenartigen Pflege der Wissenschaft und zu diesen schriftstellerischen Arbeiten, die nicht mannichfaltiger gedacht werden können, gesellt sich noch, mehr als vier Decennien umspannend, eine ununterbrochen geübte segensreiche Lehrthätigkeit. An zwei deutschen Hochschulen haben Sie nacheinander die akademische Jugend für die Wissenschaft begeistert. Als in der Mitte des Jahrhunderts die Jünger der Chemie an der kleinen Universität Giessen zusammenströmten, wohl war es in erster Linie der Name Liebig's, des damals in der Vollkraft der Jahre und auf der Höhe seines Ruhmes Stehenden, welcher die Anziehung übte. Aber wir wissen gleichwohl auch von Vielen, welche nur dem jungen Privatdocenten zu Liebe kamen, um sich von ihm in das Grenzgebiet zwischen Physik und Chemie einführen zu lassen, das er als Pionier erschlossen hatte, und von dem auf anderen Hochschulen noch kaum Kenntniss genommen worden war. Und wie hat sich mit der Uebersiedelung nach Heidelberg Ihr akademischer Wirkungskreis erweitert! Wie gesellen sich den früher behandelten Zweigen der Wissenschaft immer neue hinzu! Mit der theoretischen Chemie wechselt die Geschichte der Chemie, mit der Krystallographie die Meteorologie oder die physische Geographie. Die physikalisch-mathematischen Lehrkräfte der Ruperto-Carola, welcher neben dem Grossmeister unserer Wissenschaft Männer wie Helmholtz, Gustav Kirchhoff, Königsberger, Quincke angehörten, hätten keine glücklichere Ergänzung finden können, als sie denselben in Ihrer vielseitigen Thätigkeit geworden war. Kann es uns Wunder nehmen, dass Sie, in so glücklicher Gemeinschaft, allen oft und dringend wiederholten Anstrengungen, Ihre Kraft für andere Universitäten zu gewinnen, jederzeit siegreich widerstanden haben?

Wer am heutigen Festtage auf so vielverzweigten Lebensweg zurückschaut, ist unschlüssig, wohin sein Blick zunächst sich wende, ob er an den reichen Schätzen hafte, welche der Forscher aus den Tiefen der Wissenschaft zu Tage gefördert, ob an den scharfgezeichneten Bildern, in denen der Geschichtsschreiber die Entwicklung der Chemie im Laufe der Jahrhunderte geschildert hat, oder ob er freudig auf den begeisterten Schülerkreisen ruhe, welche, einander ablösend, an Lahn und Neckar dem geliebten Lehrer zu Füssen sassen. Durfte sich aber der Zurückschauende gleichzeitig des persönlichen Verkehrs mit dem Gefeierten rühmen, so gedenkt er überdies der unverbrüchlichen Treue und der sich stets gleichbleibenden werththätigen Hingebung, welche in allen Wechselfällen des Lebens der Freund dem Freunde bewahrt hat. Wohl bleibt Ihnen, hochverehrter Herr, indem wir die Erinnerung an Ihre Freunde anrufen, eine wehmüthige Bewegung nicht erspart; denn viele derselben, welche bei

dem heutigen Jubelfeste nicht gefehlt haben würden, weil nicht mehr in unserer Mitte. Ihre Fachgenossen denken dabei zunächst an Justus Liebig, an Heinrich Buff, an Friedrich Wöhler. Jedermann weiss, in wie mannichfachen Beziehungen Sie zu diesen Männern gestanden haben; allein erst der jüngst veröffentlichte Briefwechsel zwischen Liebig und Wöhler hat auch in weiterem Umfange Kunde gegeben von der Freundschaft, welche diese Männer für Sie hegten, von der Zuversicht, mit welcher sie, in der Wissenschaft wie im Leben, auf Ihr Urtheil bauten, von der Bewunderung, welche sie freudig Ihrer oft erprobten Erfahrung zollten. Aber wie die dahingeschiedenen Freunde für Sie fühlten und von Ihnen dachten, so fühlen und denken auch in gleicher Wärme die Ueberlebenden, welche sich dankerfüllt erinnern, wie oft Sie ihnen mit Rath und That zur Seite gestanden haben, und welche sich der Hoffnung hingeben, noch lange aus dem nie versiegenden Born Ihres Wissens und Könnens zu schöpfen.

Kein Wunder, dass Schüler, Freunde und Fachgenossen aus allen Gauen Deutschlands und weit über die Marken unsres Vaterlandes hinaus, dass naturforschende Gesellschaften, dass gelehrte Körperschaften aller Länder und Völker das Bedürfniss fühlen, dem Manne, der im Dienste der Wissenschaft eine so vielgestaltete Thätigkeit geübt hat, an seinem Ehrentage ihre Huldigungen darzubringen!

Von demselben Gefühle ist auch die Deutsche chemische Gesellschaft beseelt. Allein unsere Gesellschaft hat noch ein besonderes Anrecht, Ihnen ihre Dankbarkeit auszusprechen; haben Sie uns doch schon frühzeitig als Ehrenmitglied den Glanz Ihres Namens geliehen, zu einer Zeit, in welcher die Gesellschaft noch auf schwachen Füßen stand, und haben Sie doch auch später nie aufgehört, die Schärfe Ihres Urtheils und den Schatz Ihrer gereiften Erfahrung für die Förderung der Deutschen chemischen Gesellschaft einzusetzen.

Möge ein gütiges Geschick über Ihnen und den Ihrigen walten! Möge Ihnen, hochverehrter Herr, die Fülle der freudig schaffenden Kraft, welche in der Wissenschaft so Grosses vollbracht, welche für die Schüler so segensreich, für die Freunde so beglückend gewirkt hat, noch auf lange Jahre hin ungeschmälert erhalten bleiben!

Berlin, 1. September 1888.

**Der Vorstand
der Deutschen chemischen Gesellschaft.**

Der Redacteur theilt mit, dass die Drucklegung des General-Registers über die zweite Decade der »Berichte« nahezu beendigt sei.

Hr. Ferd. Tiemann bittet ferner, alle für die Redaction bestimmten Zusendungen mit der Aufschrift:

Professor Dr. Ferd. Tiemann,
Redacteur der »Berichte«.

Berlin NW,
Georgenstrasse 35,

und alle für das Secretariat bestimmten Zuschriften mit der Adresse:

Professor Dr. Ferd. Tiemann,
Schriftführer der Deutschen chemischen Gesellschaft.

Berlin NW,
Georgenstrasse 35,

zu versehen. Die unter dieser Adresse einlaufenden Schriftstücke werden, selbst wenn er von Berlin abwesend sei, von seinem Stellvertreter umgehend erledigt. Alle Postsendungen, bei welchem die Aufschrift »Redacteur bezw. Schriftführer und die Adresse des Bureaus der Redaction und des Secretariats Georgenstrasse 35« fehlen, gehen an seine Privatadresse, wodurch unter Umständen die geschäftliche Erledigung der betreffenden Schriftstücke in unliebsamer Weise verzögert werden könnte.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Smith, Albert L.,	Berlin;
Winterstein, Ernst,	Zürich;
Neumann, Albert,	} Berlin;
Goldberg, Georg,	
Marx, Max,	Würzburg;
Beyer, E.,	London;
Luib, Alfons,	} Strassburg i./E.;
Feld, Eugen,	
Pollitz, Gustav,	
Wegerhoff, P.,	} Leipzig.
Herzberg, K.,	

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Alt, Dr. H.,	Assist. am chem.-techn. Laboratorium, Braun-	
	schweig (durch R. Otto und H. Beckurts);	
Bouvier, Ernest,	} École } (durch C. Graebe	
Bader, Eduard,		} de chimie, } und S. Levy);
Sidler, Emil,		
Grossmann, Eugen,		
Bourcart, Emanuel,		
	Genève }	

Sraphagen, Prof. Frank W., Montaua, U. S. A. (durch A. Calman und C. A. Wittmack);
 Krefting, Axel, Trondheim (durch S. Wleugel und C. Nicolaysen);
 Zehnter, Ernst, stud. chem., Universitäts-Laboratorium, Strassburg i./E. (durch J. Piccard und E. Hagenbach);
 Rawson, S. G., B. Sc., University College, Liverpool (durch Alex. Naumann und Ferd. Tiemann);
 Decker, Dr. Hermann, Universitäts-Labor., Freiburg i./B. (durch C. Willgerodt und K. Elbe);
 Wislicenus, Johannes, Maxstrasse 4, Würzburg (durch E. Fischer und W. Wislicenus).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie. Fortges. von C. Hell. Bd. V. Lfrg. 9. (Platinerz-Propargylalkohol.) Braunschweig 1888.
 396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 29. Lfrg. (Lactonsäuren-Lithion.) Breslau 1888.

Der Vorsitzende:
 A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
 I. V.
 W. Will.

Mittheilungen.

557. Alfred Einhorn: Weitere Untersuchungen über das Cocain.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Als ich vor einiger Zeit die Spaltungsproducte des Cocains mit übermangansaurem Kali in der Wärme oxydirte, wobei stets Bernsteinsäure¹⁾ entsteht, machte ich schon die Beobachtung, dass hierbei intermediär stickstoffhaltige Oxydationsproducte gebildet werden, die sich, wie im Folgenden gezeigt werden soll, beim Einhalten bestimmter Bedingungen isoliren lassen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 49.

Cocaylbenzoyloxyessigsäure,
 $C_5H_7N(CH_3).CHO(COC_6H_5).COOH.$

Wenn man 5 g Benzoylcegonin, unter Zusatz von Soda, in 1 L Wasser auflöst, und dazu unter beständigem Umrühren, zweckmässig unter Anwendung einer Turbine, bei gewöhnlicher Temperatur tropfenweise 230 ccm einer 3procentigen Lösung von übermangansaurem Kali fliessen lässt, so bleibt die Röthung selbst über Nacht bestehen. Zerstört man dann, ohne aber zu erwärmen, das im Ueberschuss zugesetzte Oxydationsmittel mit Alkohol, filtrirt vom ausgeschiedenen Mangandioxyd ab und säuert das Filtrat vorsichtig mit Salzsäure an, so hinterbleibt beim Eindunsten auf dem Wasserbad eine Krystallmasse, aus der sich durch Extraction mit absolutem Alkohol in reichlicher Menge das salzsaure Salz einer stickstoffhaltigen Säure gewinnen lässt, welches sich beim Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel in weissen Blättchen abscheidet, die Krystallwasser enthalten und bei 217—218° schmelzen. Erwärmt man die Verbindung in ammoniakalischer Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad, so zersetzt sich das zuvor gebildete Ammoniumsalz und die freie Säure scheidet sich aus. Sie krystallisirt aus absolutem Alkohol oder heissem Wasser in grossen Prismen und schmilzt unter Zersetzung bei 230°. Hr. Dr. Jacob Krauss, welcher mir bei der Darstellung dieser Verbindung behülflich war, hat bei den nachstehend angeführten Analysen folgende Werthe erhalten:

0.1355 g Säure liefern 0.386 g Kohlensäure und 0.0982 g Wasser.

0.1198 g Säure gaben 5.2 ccm Stickstoff bei 18° und 740 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_4$	Gefunden
C 65.5	65.48 pCt.
H 6.18	6.77 »
N 5.19	4.9 »

0.21975 g salzsaures Salz verlieren bei 105° getrocknet 0.02275 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$	Gefunden
Aq 10.35	10.35 pCt.

0.1455 g getrocknetes salzsaures Salz gaben 0.0705 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 11.39	11.98 pCt.

Versetzt man die Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid, so scheidet sich ein Golddoppelsalz ab, welches aus angesäuertem heissen Wasser in gelben Nadeln krystallisirt, die unter Zersetzung bei 228° schmelzen.

0.0906 g Substanz liefern 0.02885 g Gold.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 31.92	31.84 pCt.

Das analog dargestellte Platindoppelsalz krystallisirt aus Wasser in gelbrothen Warzen, die gegen 233° schmelzen und krystallwasserhaltig sind.

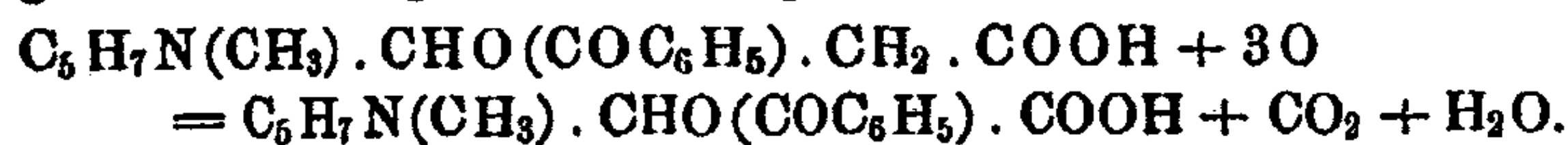
0.1717 g bei 100° getrockneter Substanz liefern 0.2378 g Kohlensäure und 0.057 g Wasser.

Ber. für $(C_{15}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
C 37.52	37.3 pCt.
H 3.75	3.16 »

Aus diesen Analysen folgt, dass sich das vorliegende Oxydationsproduct vom Benzoyllegonin durch den Mindergehalt von 1 Kohlenstoffatom und 2 Wasserstoffatomen unterscheidet.

Vom Benzoyllegonin¹⁾ wissen wir, dass dasselbe die Benzoyl- β -Oxypropionsäure-Gruppe $CHO(COC_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$ enthält, während die Structur des damit zusammenhängenden Atomcomplexes $C_5H_7N(CH_3)$, welchen ich in der Folge »Cocayl« nennen werde, experimentell noch nicht erforscht ist.

Dass sich im vorliegenden Falle die oxydirenden Wirkungen des übermangansauren Kalis auf diesen Atomcomplex erstreckt hätten, erscheint unter anderem schon deshalb unwahrscheinlich, weil die neue Säure nur einbasisch ist und ausserdem noch das Verhalten tertiärer Basen zeigt, insofern sie nämlich mit salpetriger Säure nicht reagirt. In ungezwungener Weise lässt sich die Entstehung des Oxydationsproductes hingegen deuten, wenn man annimmt, dass dabei die benzoylirte Oxypropionsäuregruppe des Benzoyllegonins in die entsprechende Oxyessigsäuregruppe übergeführt wird, demgemäss spreche ich die neue Säure auch als Cocaylbenzoyloxyessigsäure an, deren Bildung sich durch folgende Gleichung veranschaulichen lässt:



Um die Benzoylgruppe nachzuweisen, erwärmt man die Säure 3—4 Stunden, im Einschmelzrohr, mit concentrirter Salzsäure auf 100° , wobei sich Benzoësäure abscheidet, die nach dem Eintragen der Reactionsmasse in Wasser, durch Extraction mit Aether vollständig entfernt werden kann, es bleibt dann in der sauren Flüssigkeit die unten beschriebene Cocayloxyessigsäure zurück, welche nach dem Eindampfen durch Zusatz von Goldchlorid als Golddoppelsalz isolirt wurde. Aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser krystallisirt dasselbe in wasserhaltigen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 211° .

0.2284 g Substanz verlieren bei 100° 0.0147 g aq.

Ber. für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2H_2O$	Gefunden
Aq 6.59	6.38 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1121.

0.1746 g trocknes Salz gaben 0.0671 g Gold.
 Ber. für $C_9H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ Gefunden
 Au 38.43 38.43 pCt.

Die Abspaltung von Benzoësäure aus der benzoylirten Cocayloxyessigsäure kann man auf unliebsame Art auch beobachten, wenn das oxydirte Benzoylcegonin in allzu saurer Lösung eingedampft wird. In solchen Fällen entfernt man die Säure aus der wässrigen Lösung des Rückstandes mit Aether, dunstet hierauf wieder ein und nimmt das nunmehr vorliegende Gemisch der salzsauren Salze, der benzoylirten und freien Cocayloxyessigsäure in absolutem Alkohol auf, es krystallisirt dann daraus das Chlorhydrat der benzoylirten Verbindung aus, während die salzsaure Cocayloxyessigsäure als gelbes, nicht krystallisationsfähiges dickes Oel hinterbleibt. — Zum Nachweis der Carboxylgruppe wurde die Cocaylbenzoyloxyessigsäure esterificirt, was mit derselben Leichtigkeit wie beim Benzoylcegonin gelingt. Löst man die Säure in Methylalkohol auf und leitet so lange Salzsäure ein, bis die anfangs auftretende starke Temperaturerhöhung vorüber ist, und erwärmt die Flüssigkeit noch etwa eine Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbad, so hinterbleibt beim Eindunsten eine syrupöse Masse, welche sich in Wasser leicht auflöst und aus welcher man mit Soda den Methylester in Form eines Oeles abscheiden kann. Ich habe denselben durch Extraction mit Aether der alkalischen Flüssigkeit entzogen, vermochte ihn jedoch nicht beim Verdunsten des Lösungsmittels in festem Zustand zu erhalten. Auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung erhält man das Golddoppelsalz, welches in Wasser schwer löslich ist und daraus in langen Nadeln vom Schmelzpunkt $181-182^\circ$ krystallisirt.

0.1233 g Substanz liefern 0.0386 g Gold.
 Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ Gefunden
 Au 31.31 31.3 pCt.

Auch der Aethylester, welcher sich auf dieselbe Weise herstellen lässt, konnte nur in Form eines Oeles erhalten werden und lieferte ein in Wasser noch viel schwerer lösliches Golddoppelsalz, welches aus angesäuertem Alkohol in bernsteingelben, durchscheinenden Krystallen vom Schmelzpunkt 160.5° krystallisirt.

0.08965 g Substanz gaben 0.02725 g Gold.
 Berechnet Gefunden
 für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
 Au 30.52 30.39 pCt.

Es sei noch hervorgehoben, dass der Cocaylbenzoyloxyessigsäuremethylester ein niederes Homologes des Cocaïns darstellt, während der Aethylester mit dem Cocaïn isomer ist. Ich gedenke auf diese Verbindungen, deren physiologische Untersuchung auch geboten scheint, noch zurückzukommen.

Cocayloxyessigsäure, $C_8H_7N(CH_3) \cdot CHOH \cdot COOH$.

Nach den mit dem benzoylirten Egonin gemachten Erfahrungen war anzunehmen, dass sich das Egonin selbst bei vorsichtiger Behandlung mit übermangansaurem Kali direct in Cocayloxyessigsäure überführen lässt. Zu dem Zweck oxydirt man in analoger Weise 6 g salzsaures Egonin, welche unter Zusatz von Soda in $1\frac{1}{2}$ L Wasser gelöst werden mit 900 ccm einer 3 procentigen Permanganatlösung, und isolirt hernach das Reactionsproduct ebenfalls auf die vorher beschriebene Weise. Dasselbe stellt ein hellbraunes Oel dar, welches im wesentlichen aus dem salzsauren Salz der Cocayloxyessigsäure besteht. Die Reindarstellung dieser Verbindung bot viele Schwierigkeiten dar und ist schliesslich nur durch Ueberführung in das schon erwähnte prächtig krystallisirende Golddoppelsalz vom Schmp. 211° gelungen, welches sich direct als schwer lösliche Verbindung abscheidet, wenn man die wässrige Lösung des Oeles mit Goldchlorid versetzt. Aus dem Filtrat setzt sich beim Einengen in der Regel eine geringe Menge Bernsteinsäure ab.

0.2344 g Substanz verlieren bei 100° 0.0152 g Wasser.

Berechnet		Gefunden	
für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HClAuCl_3 + 2aq$			
Aq	6.59	6.48 pCt.	
I.	0.208 g Substanz gaben 0.1454 g Kohlensäure und 0.0556 g Wasser.		
II.	0.2081 g Substanz gaben 4.7 ccm Stickstoff bei 14.5° und 760 mm Druck.		
III.	0.216 g Substanz gaben 0.0829 g Gold.		

Berechnet		Gefunden		
für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$				
		I.	II.	III.
C	18.82	19.03	—	— pCt.
H	2.74	2.91	—	— „
N	2.74	—	2.71	— „
Au	13.68	—	—	38.38 „

Hr. Prof. O. Lehmann war so freundlich das Goldsalz krystallographisch zu untersuchen und zugleich festzustellen, dass dasselbe auch krystallographisch mit dem schon beschriebenen Goldsalz identisch ist, welches man aus der Cocaylbenzoyloxyessigsäure durch Abspaltung der Benzoylgruppe erhält; derselbe machte mir folgende Mittheilungen:

Aus Eisessig bilden sich monosymmetrische Prismen mit Basis und einem Hemidoma (Fig. I), der Kantenwinkel der Basis beträgt circa 80° , der Winkel einer Basiskante mit einer Prismenkante circa 72° . Die Auslöschungen laufen auf den Prismenflächen der Längsrichtung nahe parallel. Im polarisirten Licht erscheinen die Krystalle intensiv gelb, wenn die kurze Diagonale des Nicols senkrecht zur Prismenaxe gerichtet ist, farblos, wenn sie dazu parallel ist. Bei Krystallisation aus Wasser erhalten die

Fig. I.



Fig. II.



Prismen einen dünn nadelartigen Habitus und erscheinen nicht mehr durch die Basis abgeschnitten, sondern laufen beiderseits sich verjüngend in feine Spitzen aus.

Aus Alkohol krystallisirt, wenn dieser in genügender Menge zugesetzt wird, eine Molekülverbindung mit diesem in sehr vollkommen ausgebildeten kurzen, dicken, gleichfalls monosymmetrischen, indess hemimorphen Prismen (Fig. II). Den prismatischen Habitus bedingten das Vorherrschen von Basis und Orthopinakoïd, den Abschluss der Enden bildete einerseits das Prisma, andererseits das Klinodoma. Beide haben circa 80° Winkel, der Winkel zwischen Basis und Orthopinakoïd beträgt etwa 63° , der Winkel der einen Auslöschungsrichtung mit dem Orthopinakoïd 12° .

Leitet man in die wässrige Lösung des Goldsalzes Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Goldsulfid ab und dunstet die Flüssigkeit ein, so hinterbleibt das salzsaure Salz der Cocayloxyessigsäure, welches man aus der methylalkoholischen Lösung durch Zusatz von Aether in farblosen, wasserhaltigen Krystallen erhält.

0.2701 g Substanz verlieren bei 110° 0.0217 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl + H_2O$		
Aq	7.98	8.03 pCt.

0.2484 g getrocknetes Salz liefern 0.1693 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl$	Gefunden
Cl	17.1	16.86 pCt.

Bringt man zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes Silberoxyd, filtrirt und fällt hernach in Lösung gegangenes Silber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus, so scheidet sich aus der vom Schwefelsilber befreiten Flüssigkeit beim Eindunsten die in Wasser äusserst leicht lösliche freie Cocayloxyessigsäure aus. Unter Zugabe weniger Tropfen Wasser in Methylalkohol gelöst, krystallisirt sie auf Zusatz von Aether in wasserhellen, langen Nadeln, auch aus Sprit, zumal wenn derselbe mit Aether versetzt wird, scheidet sie sich in dicken, undeutlichen Prismen, vom Schmelzpunkt 233° ab.

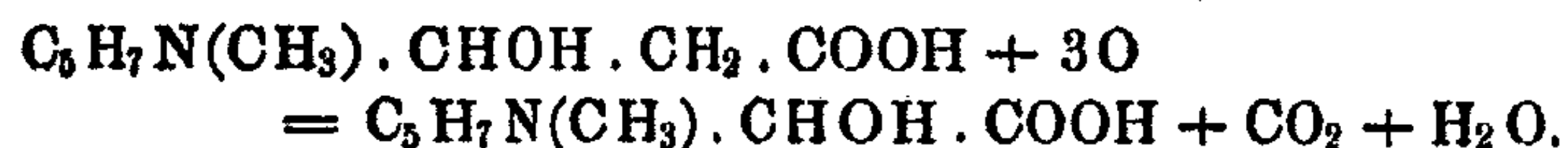
0.158 g Substanz gaben 0.3273 g Kohlensäure und 0.1143 g Wasser.

0.1456 g Substanz gaben 10.6 ccm Stickstoff bei 16.3° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{13}NO_3$	Gefunden
C	56.1	56.43 pCt.
H	7.6	8.1 »
N	8.18	8.32 »

Durch die Ueberführung der Cocaylbenzoyloxyessigsäure in ein Derivat der Cocayloxyessigsäure ist der genetische Zusammenhang

beider Oxydationsproducte erwiesen. Man kann daher den Oxydationsprocess des Ecgonins durch folgende Formel interpretiren:



Oxydation des Anhydroecgonins.

Dieselbe wurde in der Hoffnung übernommen, dass es gelingen möchte, die Cocaylcarbonsäure zu erhalten, dieses Ziel ist jedoch, trotzdem man die Versuchsbedingungen mannigfach variierte, nicht erreicht worden, es haben sich dabei aber andere bemerkenswerthe Resultate ergeben.

Das Anhydroecgonin, welches zu diesen Versuchen Verwendung fand, wurde nicht mehr aus salzsaurem Ecgonin, sondern nach einer Methode, der ich mich schon seit geraumer Zeit bediene, direct aus dem Cocaïn¹⁾ dargestellt. Erhitzt man Cocaïn in Eisessig, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, im Einschmelzrohr, 4 Stunden auf 140°, so spaltet dasselbe nicht nur die Methyl- und Benzoylgruppe, sondern auch Wasser ab, und geht vollständig in Anhydroecgonin über. Zur Isolirung desselben trägt man die Reaktionsmasse in Wasser ein, wobei sich ein Theil der Benzoësäure schon ausscheidet, den Rest entfernt man durch Ausschütteln mit Aether und dunstet hierauf die Flüssigkeit ein; es bleibt dann das salzsaure Anhydroecgonin zurück, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol für die gewöhnlichen Zwecke rein genug ist. Da es mir jedoch auf absolute Reinheit des benutzten Präparates ankam, wurde dasselbe häufiger umkrystallisirt und nachdem es den richtigen Schmelzpunkt zeigte, zur grösseren Sicherheit analysirt.

0.1062 g Substanz gaben 0.2048 g Kohlensäure und 0.0663 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
C	53.07	52.59 pCt.
H	6.87	6.93 »

Ausserdem hat Hr. Professor O. Lehmann in dankenswerther Weise mit seiner äusserst scharfen mikroskopischen Methode die einheitliche Natur des Salzes constatirt und insbesondere darin die Abwesenheit von salzsaurem Ecgonin bestätigt, welches sich, wie besondere Versuche dargethan haben, in winzigen Spuren im Anhydroecgoninchlorhydrat mikroskopisch nachweisen lassen. Ueber die Krystallform

¹⁾ Zu dieser Methode gelangte ich durch die Beobachtung, dass sich salzsaures Ecgonin bei 8stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 260° theilweise und schon bei 4stündiger Einwirkung von rothem Phosphor und Jodwasserstoffsäure bei 140° vollständig in Anhydroecgonin überführen lässt.

der salzsauren Salze des Anhydroecgonins und des Ecgonins machte mir derselbe bei dieser Gelegenheit folgende Mittheilungen:

Anhydroecgoninchlorhydrat. Die aus Wasser sich bildenden blätterartigen Krystalle (Fig. III) sind rhombisch hemimorph. Ihre

Fig. III.

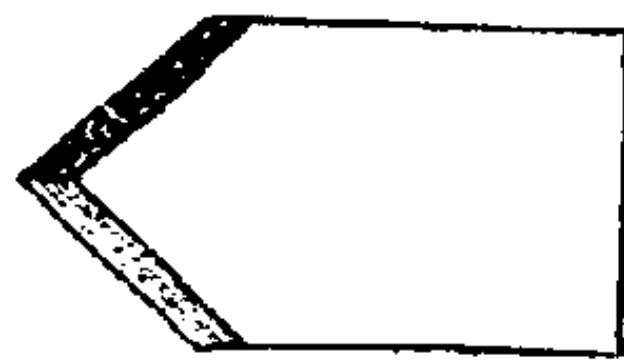


Fig. IV.

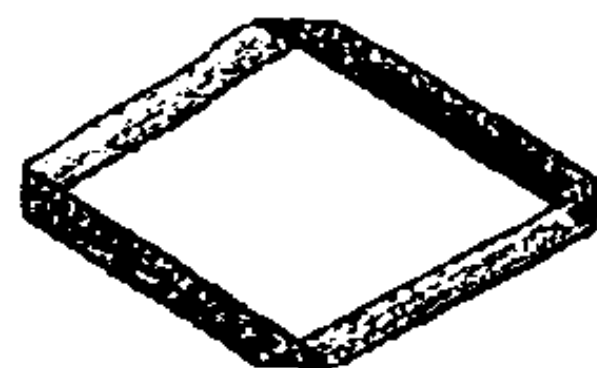


Flächen sind Makro- und Brachypinakoid und an einem Ende eine Pyramide, deren Kanten mit dem vorherrschenden Pinakoid einen Winkel von 75° einschliessen, am anderen Ende die Basis. Beim Erhitzen zerfielen diese wasserhaltigen Tafeln in (wasserfreie?) rhombische Nadeln (Fig. IV), aus welchen sie sich beim Abkühlen wieder zurückbildeten. Die Flächen dieser rhombischen Nadeln sind Makropinakoid, Prisma und Brachydoma. Der

Winkel des letzteren ist 118° , der des Prismas ca. 80° .

Ecgoninchlorhydrat krystallisirt aus Wasser asymmetrisch, im einfachsten Falle in Tafeln von der Form eines Rhombus von

Fig. V.



55° Winkel (Fig. V). Die Seitenflächen sind schief und zwar ein Paar gegenüberliegender nach oben, das Andere nach unten convergirend. Die Auslöschungsrichtungen in der Tafelebene liegen nahezu symmetrisch (Winkel mit der einen Kante 26°). Sehr häufig erscheinen die Krystalle hemimorph tetraëderähnlich, wobei die zwei das Tetraëder

bildenden Flächenpaare je einen Winkel von ca. 100° einschliessen.

Oxydirt man 2 g salzsaures Anhydroecgonin, welche unter Zusatz von Soda in 1 L Wasser gelöst sind, unter Beobachtung aller jener, bei der Darstellung der Cacaylbenzoyloxyessigsäure erwähnten Vorsichtsmaassregeln, mit 12 g übermangansaurem Kali, die sich ebenfalls in 1 L Wasser gelöst befinden, so kann man auf die bekannte Weise ein öliges Reactionsproduct erhalten, aus welchem es mir jedoch nicht gelang, durch Zusatz einer Reihe von Reagentien direct stickstoffhaltige Reactionsproducte zu isoliren.

Versetzt man das Oel mit Platinchlorid oder Goldchlorid, so scheidet sich nach einiger Zeit allerdings eine krystallisirende Verbindung ab, die aber nichts anderes als Oxalsäure ist. Um stickstoffhaltige Substanzen aus dem Oel zu isoliren, wurde dasselbe in wässriger Lösung mit einer Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzt, dabei scheidet sich ein öliges Perjodid ab, welches nach dem Auswaschen, zur Entfernung von Jod, mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Schüttelt man hierauf die Lösung mit Chlorsilber, so lässt sich aus dem eingeengten Filtrat nun mit Goldchlorid das Golddoppelsalz des Ecgonins gewinnen. Dasselbe scheidet sich beim langsamen Auskrystallisiren aus wässriger Lösung in gelben, glänzenden Prismen aus,

die Krystallwasser enthalten und bei 71° schmelzen, im entwässerten Zustande aber den Schmelzpunkt 202° zeigen.

0.2968 g Substanz verlieren bei 105° 0.0158 g Wasser.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3 + 2aq$	Gefunden
Aq 6.4	6.67 pCt.

0.221 g getrocknetes Salz gaben 0.083 g Gold.

Ber. für $C_9H_{15}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
Au 37.44	37.55 pCt.

Hr. Prof. O. Lehmann hat das Präparat mit dem aus Egonin direct hergestellten Golddoppelsalz verglichen und identisch befunden und über die krystallographische Verhältnisse folgendes angegeben:

Egoningolddoppelsalz.

Aus Alkohol bilden sich scharfkantige sehr vollkommene reguläre Würfel. (Fig. VI.)

Wird dem Alkohol etwas Wasser zugesetzt, so erscheinen flach prismatische Krystalle des rhombischen Systems (Fig. VII) begränzt von Prisma, Brachypinakoïd und Basis. Der Prismenwinkel ist nahezu 60° , das Brachypinakoïd herrscht vor. Sind noch würfelförmige Krystalle vorhanden, so setzen sich die rhombischen mit der als Krystallfläche auftretenden Makropinakoïdfläche so auf die Würfelflächen an, dass die Axen beider Krystalle parallel sind. Häufig entstehen so schöne (Pseudo-) Durchkreuzungszwillinge, entsprechend einer Fläche eines (nicht möglichen) rechtwinkligen Prismas als Zwillings-ebene. Würfel, welche zwischen rhombischen Krystallen zerstreut liegen, werden von diesen allmählich aufgezehrt.

Wird relativ viel Wasser zugesetzt, so entsteht eine dritte Art von Krystallen, welche dem monosymmetrischen System angehören. (Fig. VIII.) Sie sind begränzt von einem Prisma (Winkel etwa 38°) und der Basis (Schiefe etwa 59°). Eine der Auslöschungsrichtungen auf dem Klinopinakoïd bildet mit der Basiskante einen Winkel von 13° . Zuweilen war die Ausbildung der Krystalle hemimorph, so dass die Basiskanten auf der einen Seite einen Winkel von 133° , auf der andern von 98° einschlossen.

Häufig sind zwei Individuen um einen Winkel nahezu 90° um die Orthodiagonale gedreht mit einander verwachsen, zuweilen auch so, dass das eine in der Basisebene um 90° gegen das andere gedreht ist. Vermuthlich sind diese Verwachsungen durch regelmässige An-

Fig. VI.



Fig. VII.

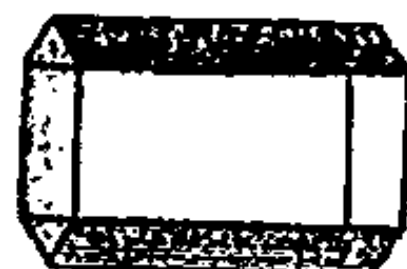
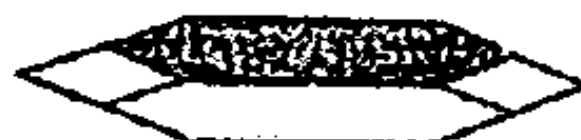


Fig. VIII.



Fig. IX.



lagerung an einen würfelförmigen oder rhombischen Krystall entstanden. Sind noch rhombische Krystalle in der Nähe der monosymmetrischen, so werden sie von diesen langsam aufgezehrt.

Wurde das Präparat mit Salzsäure versetzt, so erschienen statt der monosymmetrischen Krystalle tetragonale Prismen mit Pyramide. (Fig. IX.) Zwei gegenüberliegende Pyramidenflächen bilden einen Winkel von 38° , der Winkel der Pyramidenkanten mit einer Prismenfläche beträgt 55° .

Wurde dem Präparat noch Alkohol zugesetzt, so war das Prisma verschwunden, es entstanden nur noch tetragonale Pyramiden, welche häufig Durchkreuzungszwillinge oder Drillinge bildeten, die regulären Octaëdern mit verlängerten Ecken täuschend ähnlich sahen. Gegen die rhombischen Krystalle verhielten sich die tetragonalen indifferent.

Wenn das Anhydroecgonin etwas länger mit dem überchüssigen Permanganat in Berührung blieb, wurde häufig statt des Golddoppelsalzes vom Ecgonin dasjenige der Cocayloxyessigsäure erhalten, welches nach dem Umkrystallisiren allerdings niemals bei 211° , sondern, wohl in Folge einer geringen Verunreinigung, die auch die Analyse anzeigt, immer bei 206° schmolz.

0.1139 g getrocknetes Salz liefern 0.0819 g Kohlensäure und 0.0316 g Wasser.

0.1105 g getrocknetes Salz liefern 0.00425 g Gold.

Ber. für $C_8H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot AuCl_3$		Gefunden
C	18.82	19.6 pCt.
H	2.74	3.07 »
Au	38.43	38.46 »

Hr. Prof. O. Lehmann war so freundlich auch die Identität dieses Goldsalzes mit dem aus Cocayloxyessigsäure direct dargestellten krystallographisch nachzuweisen.

Die Thatsache, dass das Anhydroecgonin unter dem Einfluss verdünnten Permanganats in Ecgonin übergeführt werden kann, reiht sich, wie mir scheint, an die Beobachtungen, welche Regel¹⁾, Fittig²⁾ und seine Mitarbeiter, A. Saytzeff³⁾, K. Hazura⁴⁾ und andere, gemacht haben, an, dass nämlich ungesättigte Säuren bei geeigneter Behandlung mit übermangansaurem Kali sich in gesättigte Dioxysäuren überführen lassen.

Solche Reactionen sucht G. Wagner⁵⁾ durch die Annahme einer Art Autoxydation zu erklären, bei welcher die ungesättigten Ver-

¹⁾ Diese Berichte XX, 414.

²⁾ Diese Berichte XXI, 919.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1648 u. s. w.; Mich. Const. und A. Saytzeff, Journ. für prakt. Chem. 1888, 283.

⁴⁾ Monatshefte für Chemie 1887, 269 u. s. w.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 1238.

bindungen aus 2 Molekülen Wasser 2 Hydroxyle abspalten und sich mit denselben verbinden, während der Wasserstoff des Wassers dabei vom übermangansauren Kali oxydirt werden soll. In dem mir soeben zugehenden Monatsheft für Chemie macht K. Hazura ¹⁾ schon auf die Unwahrscheinlichkeit dieser Ansicht aufmerksam.

Es ist wohl nicht zweifelhaft, dass die erwähnten Oxydationsprocesse in zwei Phasen verlaufen und zwar wird entweder, wie C. Regel ²⁾ bei den Hydropiperinsäuren und Saytzeff ³⁾ bei der Oel- und Elaïdinsäure und nun auch K. Hazura annehmen, zuerst ein Sauerstoffatom von der ungesättigten Säure aufgenommen und sich hernach an die oxydirte Verbindung ein Molekül Wasser anlagern, oder aber der Process wird umgekehrt verlaufen und das Wasser sich zuerst an die ungesättigten Kohlenstoffaffinitäten begeben und dann erst, in der zweiten Phase der Reaction, die Ueberführung in die Dioxysäure erfolgen. Da bei der Einwirkung von übermangansaurem Kali auf Anhydroecgonin ein isolirbares Wasseradditionsproduct entsteht, halte ich es nicht für unwahrscheinlich, dass auch bei den angeführten analogen Versuchen zunächst ein solches gebildet wird.

Dass ich übrigens bei der Oxydation des Anhydroecgonins zu einer Dioxysäure nicht gelangt bin, rührt entweder daher, dass mir ihre Isolirung aus dem Reactionsproduct nicht geglückt ist, wahrscheinlicher ist es jedoch, dass sie bei den eingehaltenen Bedingungen, nachdem sie intermediär entstanden war, sofort weiter zur Cocayloxyessigsäure oxydirt wurde. Aehnliche Erfahrungen hat z. B. C. Regel ⁴⁾ gemacht, welcher bei der Oxydation der β -Hydropiperinsäure neben Dioxypiperhydronsäure ein Oxydationsproduct derselben Methylenhydrokaffeesäure erhielt.

Die aus den Spaltungsproducten des Cocaïns isolirten stickstoffhaltigen Säuren bestätigen auf's Neue in willkommener Weise, dass dieses Alkaloid den Atomcomplex $\text{CHO}(\text{COC}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ enthält, ich habe mich auch bemüht die Structur der als Cocayl bezeichneten Atomgruppe $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)$ kennen zu lernen.

Trotzdem Calmels und Gossin ⁵⁾ das Cocaïn direct als Pyridinderivat angesprochen haben und C. E. Merck ⁶⁾ später zugegeben hat, dass es nahe liegt, das Egonin von einem dem Tropin isomeren Körper abzuleiten und obgleich die Ansicht, dass das Cocaïn ein Pyridinabkömmling sei, schon in einige neuere Lehrbücher ⁷⁾ über-

¹⁾ Monatshefte für Chemie 1888, 471.

²⁾ Diese Berichte XX, 423.

³⁾ Journ. für prakt. prakt. Chem. 1886, 317.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 420.

⁵⁾ Compt. rend. 100, 1143.

⁶⁾ Diese Berichte XIX, 3002.

⁷⁾ V. v. Richter, Chemie der Kohlenstoffverbindungen 1888, 973.

gegangen ist, wurde dasselbe bis jetzt doch noch nicht auf eine bekannte Pyridinverbindung zurückgeführt. Ich habe zu diesem Zweck zahlreiche Versuche angestellt, die aber leider sämtlich resultatlos verlaufen sind und hier füglich übergangen werden können. Erwähnt sei nur, dass ich auf freies Anhydroecgonin bei höherer Temperatur nicht nur Brom einwirken liess, sondern die Destillationsproducte der Verbindung auch durch glühende Röhren leitete und das salzsaure Salz für sich und über Zinkstaub der trockenen Destillation unterworfen habe und ferner auch bemüht war die am Stickstoff des Anhydroecgonins befindliche Methylgruppe abzuspalten. Dabei beobachtete ich, dass bei längerem Erhitzen des Anhydroecgoninchlorhydrates mit Eisessig, der bei 0° mit Salzsäure gesättigt ist, auf 230° neben vielen harzigen Materien, ein Kohlenwasserstoff, Salmiak, Chlormethyl und ganz geringe Mengen einer secundären Base entstehen, die sich als ölige Nitroverbindung isoliren lässt. Leider habe ich, wegen der mangelhaften Ausbeuten, auf ein näheres Studium dieser Verbindung einstweilen verzichten müssen. Erwähnt sei übrigens noch, dass sich beim Experimentiren mit wässrigen Halogenwasserstoffsäuren noch weit schlechtere Resultate ergeben, wofür ich allerdings eine Erklärung fand, als ich wahrnahm, dass schon Wasser allein bei 150° im Druckrohr einen Theil des freien Anhydroecgonins in eine Säure, über die ich später noch berichten werde, und Methylamin spaltet. Letzteres wurde aus dem mit Soda versetzten Reactionsproduct abdestillirt und als Platindoppelsalz zur Analyse gebracht.

0.1009 g Substanz gaben 0.0414 g Platin.

Ber. für $(\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 41.2	41.03 pCt.

Trotz aller dieser Misserfolge glaube ich aber doch die Zugehörigkeit des Cocaïns zu den Pyridinverbindungen nicht bezweifeln zu sollen, zumal da in der Pyridylacrylsäure, welche in letzterer Zeit im hiesigen Laboratorium eingehend studirt wurde, eine Substanz vorliegt, welche in chemischer Beziehung, wie demnächst gezeigt werden soll, viele Aehnlichkeit mit dem Anhydroecgonin besitzt.

Wenn aber das Cocaïn in der That eine Pyridinverbindung ist, durfte man zweifellos erwarten, dass es Alkylhaloide addirt. In der Litteratur finden sich verschiedene Versuche über die Einwirkung der Alkyljodide auf die sauren Spaltungsproducte des Alkaloïds beschrieben, von denen diejenigen von W. Merck ¹⁾ die bekanntesten sind, welcher bei der Einwirkung derselben auf Benzoylecgonin nicht nur Cocaïn, sondern je nach der Wahl des Jodids, auch die dem Alkaloïd homologen Verbindungen erhielt. Lossen ²⁾ hat schon vor längerer Zeit

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1264, 2952.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 367.

auch das Egonin mit einer alkoholischen Lösung von Jodmethyl 12 Stunden lang auf 100° erhitzt, aber dabei nur jodwasserstoffsäures Egonin erhalten und auch C. E. Merck¹⁾, welcher diese Versuche wieder aufgenommen hat, berichtet nur über die Erfolglosigkeit seiner Bemühungen, anders W. Gintl und L. Storch²⁾, welche Egonin mit dem fünffachen Gewicht Jodmethyl und Methylalkohol 13 Stunden auf 100° erhitzten, und dabei ein Reactionsproduct erhielten, welches ein Platindoppelsalz gab, dessen Metallgehalt auf ein Chlormethyladditionsproduct des Egonins stimmte. Hieraus schlossen dieselben denn auch, dass in der That eine Addition von einem Molekül Jodmethyl stattgefunden hat.

Die naheliegende Frage, ob aber die vorliegende Verbindung nicht etwa das empirisch gleich zusammengesetzte Platindoppelsalz des salzsauren Egoninmethylesters ist, dessen Bildung man nach den Versuchen W. Merck's mit dem Benzoylegonin zweifellos hätte erwarten sollen, wurde überhaupt nicht discutirt, weshalb dieser Versuch wohl auch nicht als beweisend angesehen werden kann.

Nach diesen Erfahrungen mit den sauren Spaltungsproducten des Cocaïns versuchte ich die störende Einwirkung, welche die freie Carboxylgruppe bei der Addition der Alkylhalogene zu veranlassen scheint, auszuschliessen, was sich ja leicht durch Experimentiren mit den Estern erreichen lässt.

Es liegt schon von Lossen³⁾ die Beobachtung vor, dass Cocaïn in ätherischer Lösung weder bei 100° noch bei 130—140° mit Jodäthyl reagirt, weshalb ich bei meinen Versuchen die Anwendung eines Verdünnungsmittels unterliess.

Schon wenn man Cocaïn mit Jodmethyl stehen lässt, kann man nach einiger Zeit die Bildung geringer Mengen eines Additionsproductes wahrnehmen, welches man aber zweckmässiger darstellt, indem man die Componenten in molecularen Mengen 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt. Die neue Verbindung ist in absolutem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 164°.

0.221 g Substanz gaben 0.3965 g Kohlensäure und 0.1096 g Wasser.
0.2237 g Substanz gaben 0.117 g Jodsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot JCH_3$		Gefunden
C	48.51	48.51 pCt.
H	5.39	5.51 >
N	28.53	28.26 >

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3002.

²⁾ Monatshefte für Chemie 8, 78.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 368.

Schüttelt man im Wasser suspendirtes Cocainjodmethylat mit Chlorsilber, so geht es in das Chlormethylat über, welches in Wasser sehr leicht löslich ist und sich aus absolutem Alkohol bei Zusatz von Aether als Haufwerk kleiner Nadelchen oder Blättchen, die bei 152.5° schmelzen, abscheiden.

0.2145 g Substanz gaben 0.0832 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot CH_3Cl$	Gefunden
Cl 10.04	9.61 pCt.

Schon wenn man versucht, das Cocainjodmethylat aus Eisessig unzukrystallisiren, kann man häufig beobachten, dass es sich unter Bildung einer Substanz zersetzt, welche zweckmässiger erhalten wird durch 12stündiges Erwärmen der wässrigen Lösung des Jodmethylats auf dem Wasserbad, wobei sich die Benzoylgruppe als Benzoësäure abscheidet. Die neue Verbindung, welche beim Eindunsten der durch Extraction mit Aether von der Benzoësäure völlig befreiten Flüssigkeit zurückbleibt, krystallisirt aus absolutem Alkohol entweder in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln, oder in prächtigen, wohl ausgebildeten Prismen, die bei $195-196^{\circ}$ schmelzen. Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, welche für das Jodmethylat des Anhydroecgoninmethylesters stimmen.

I. 0.1421 g Substanz gaben 0.2145 g Kohlensäure und 0.072 g Wasser.

II. 0.1226 g Substanz gaben 0.185 g Kohlensäure und 0.0632 g Wasser.

III. 0.1729 g Substanz gaben 7.2 ccm Stickstoff bei 19° und 753 mm Druck.

IV. 0.3078 g Substanz gaben 0.024 g Jodsilber.

Berechnet für $C_{10}H_{15}NO_2 \cdot CH_3J$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 40.86	41.11	41.23	—	— pCt.
H 5.5	5.62	5.70	—	— „
N 4.33	—	—	4.74	— „
J 39.31	—	—	—	39.31 „

Erhitzt man hingegen das Cocainjodmethylat mit Eisessig, der zuvor mit Salzsäure gesättigt wurde, im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 140° und trägt die Flüssigkeit in Wasser ein, so scheidet sich zwar auch Benzoësäure ab, welche man auf die schon erwähnte Weise mit Aether entfernt, aber beim Verdunsten der Flüssigkeit bleibt nun ein Gemisch eines Jodids und Chlorids zurück, welches bei der Behandlung mit Silberoxyd in eine hygroskopische Base übergeht, die beim Eindunsten der wässrigen Lösung pulverförmig zurückbleibt, aber aus alkoholischer Lösung, auf Zusatz von Aether, in ausgezeichneter Weise krystallisirt und noch näher untersucht werden soll. Bringt man zur wässrigen Lösung derselben Jodwasserstoffsäure, so entsteht nunmehr das einheitliche Jodid, welches aus Wasser oder absolutem Alkohol in prächtigen langen Prismen krystallisirt, die bei

207—208° schmelzen und ein Molekül Krystallwasser enthalten. Die nachfolgenden Analysen weisen darauf hin, dass die vorliegende Verbindung das Jodmethylat des Anhydroecgonins ist.

0.405 g Substanz verloren bei 105° 0.0235 g aq.

$C_{10}H_{16}NJ O_2 + H_2O$	verlangt	Gefunden
aq	5.5	5.8 pCt.

I. 0.2108 g getrocknete Substanz liefern 0.3021 g Kohlensäure und 0.1032 g Wasser.

II. 0.23 g getrocknete Substanz liefern 8.5 cm Stickstoff bei 12.75° und 756 mm Druck.

III. 0.176 g getrocknete Substanz liefern 0.134 g Jodsilber.

IV. 0.1667 g getrocknete Substanz liefern 0.1272 g Jodsilber.

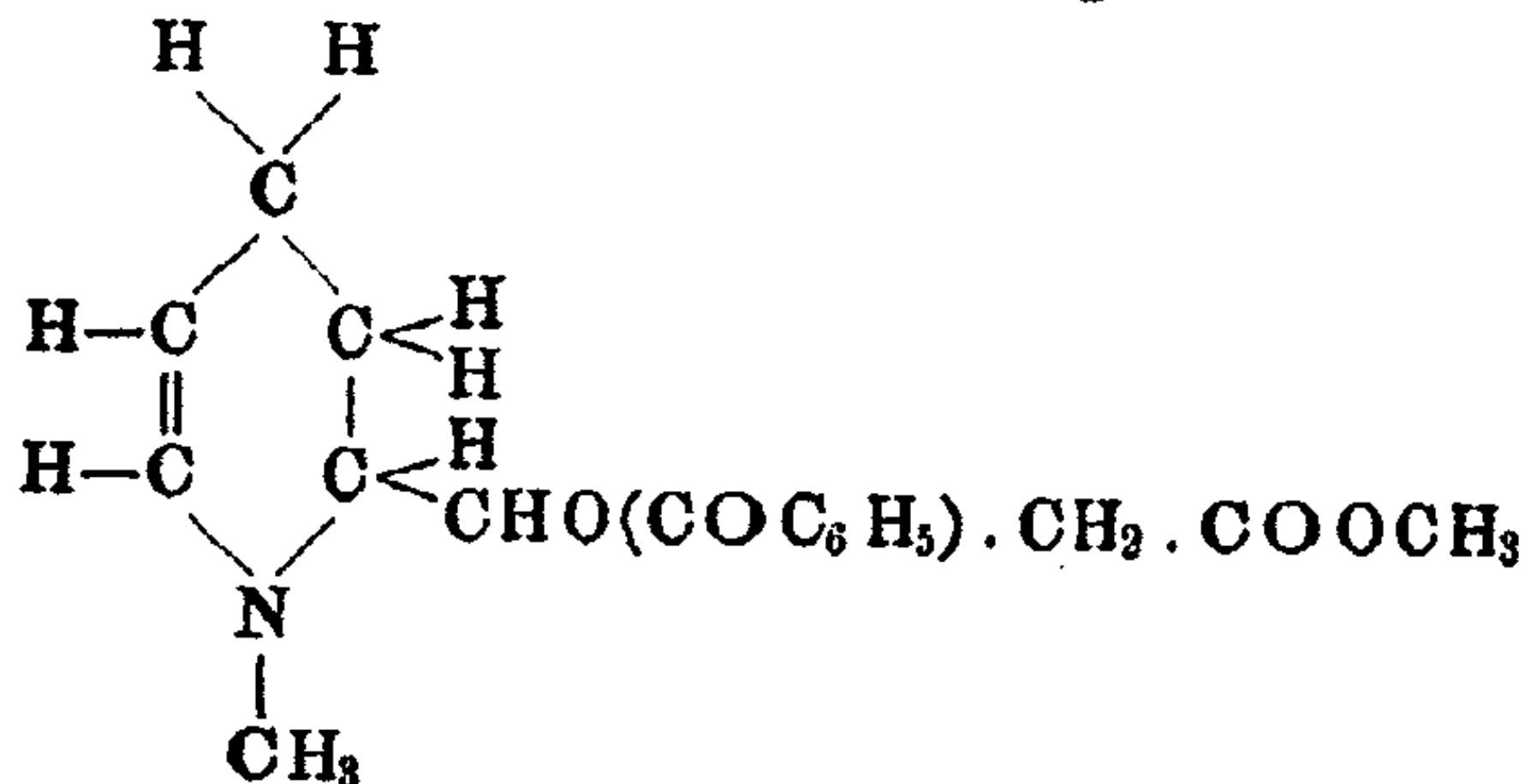
$C_{10}H_{16}NO_2J$	verlangt	Gefunden	
		I.	II.
C	38.83	39.08	— pCt.
H	5.15	5.43	— »
J	41.1	41.1	31.33 »
N	4.53	4.36	— »

Es sei noch angeführt, dass falls sich die Richtigkeit der Hypothese, dass das Cocaïn ein Pyridinderivat ist, erweisen sollte, die bisherigen Untersuchungen hinreichen würden, um daraus mit einiger Wahrscheinlichkeit die Constitution des Alkaloids abzuleiten.

Die bei der Darstellung zahlreicher Abbauprodukte des Cocaïns stets intact bleibende Cocaylgruppe $C_5H_7N(CH_3)$ enthielte dann den Pyridinring, dessen Stickstoffatom, wegen der Bildung von Methylamin als methylirt angenommen werden müsste, während die 3 restirenden Wasserstoffatome auf 3 Kohlenstoffatome des Pyridinringes vertheilt wären. Der so leicht veränderliche Atomcomplex $CHO(COC_5H_5) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$ hängt mit der Cocaylgruppe zusammen und würde also eine Seitenkette derselben bilden. Früher wurde schon hervorgehoben, dass es deshalb ausgeschlossen erscheint, dass sich dieselbe in der γ -Stellung befindet, weil die Spaltungsproducte des Cocaïns sich so leicht in Bernsteinsäure überführen lassen, welche unzweifelhaft aus der Cocaylgruppe hervorgeht, die deshalb das γ -Kohlenstoffatom in Form der Methylengruppe enthalten wird. Berücksichtigt man nun aber, dass das Cocaïn zu den optisch activen Substanzen¹⁾ gehört und also nach der Le Bel-van't Hoff'schen Theorie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so ist für dasselbe überhaupt nur eine einzige Constitutionsformel möglich, welche allen diesen Verhältnissen zugleich Rechnung trägt, nämlich die folgende, in welcher

¹⁾ O. Antrick, diese Berichte XX, 310 u. A.

sich die beiden noch nicht placirten Wasserstoffatome der Cocaylgruppe auf das α - und β -Kohlenstoffatom vertheilen und die Seitenkette, wie in einigen anderen Alkaloiden, die α -Stellung einnimmt:



Es ist selbstverständlich, dass diese Auffassung des Cocaïns nach einer weiteren experimentellen Begründung bedarf, mit der ich mich, trotz der vielen resultatlos gebliebenen Versuche, die schon angestellt wurden, noch weiter befassen werde.

Schliesslich spreche ich Hrn. Dr. Arthur Liebrecht, welcher mir bei diesen Untersuchungen behülflich war, meinen Dank aus.

558. Fr. Rüdorff: Zur Constitution der Lösungen. III.

(Eingegangen am 23. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bekanntlich wird der Charakter der Salze und Doppelsalze wesentlich bedingt durch die Säure, welche dieselben bildet. Deshalb dürfte es zweckmässig sein, die Ergebnisse der mit den verschiedensten Doppelsalzen angestellten Diffusionsversuche nach den in den Doppelsalzen enthaltenen Säuren zu gruppieren.

8. Bereits in der Mittheilung I.¹⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass sich zu unseren Diffusionsversuchen nur solche Doppelsalze eignen, welche sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser rein darstellen lassen. Es ist bereits gezeigt worden, dass die geringste Menge des einen oder anderen Bestandtheiles der Doppelsalze, welche den Krystallen anhaftet, das Resultat der Versuche wesentlich beeinträchtigt. Deshalb ist es durchaus nöthig, die Versuche mit ganz reinen Doppelsalzen anzustellen. Die Reindarstellung ist aber oft mit grossen Schwierigkeiten verbunden, und es ist deshalb nur eine verhältnismässig geringe Anzahl derselben zu unseren

¹⁾ Diese Berichte XXI, 4.

Versuchen brauchbar. Eine der zahlreichsten Gruppen von hierher gehörigen Doppelsalzen bilden die Sulfate. Schon in der I. Mittheilung habe ich über die Ergebnisse der mit einigen derselben angestellten Diffusionsversuche berichtet. Es mögen hier noch die Versuche mit einigen weiteren Sulfatdoppelsalzen hinzugefügt werden. In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse erhalten mit den Lösungen der Sulfatdoppelsalze zusammengestellt. Es wurden stets, wie früher, 100 ccm Lösung gegen 600 ccm Wasser der Diffusion unterworfen:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Schwermetall sind	
			im Diffusat	im Salz
$K_2SO_4 + CuSO_4 + 6H_2O$	10	3	268	122.4 K
$K_2SO_4 + NiSO_4 + 6H_2O$	10	12	299	138 K
$K_2SO_4 + MnSO_4 + 6H_2O$	10	12	509	142.3 K
$(NH_4)_2SO_4 + CuSO_4 + 6H_2O$. .	20	3	136	56.9 NH_4
$(NH_4)_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$. .	10	3	424	150 NH_4
$(NH_4)_2SO_4 + MnSO_4 + 6H_2O$. .	15	0.5	188	65.7 NH_4
$(NH_4)_2SO_4 + CdSO_4 + 6H_2O$. .	12	3	71.4	32.1 NH_4
$K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. .	15	6	449	50.9 K
$(NH_4)_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$.	12	3	102.8	32.2 NH_4
			Auf 100 g K_2SO_4	
$KHSO_4$	15	2	84	56.2 H_2SO_4
			Auf 100 g K	
Aetherschweifelsaures Kali	15	6	244	246 SO_4

Wie aus der Vergleichung der in der letzten und vorletzten Columne enthaltenen Zahlen ersichtlich ist, werden die sämtlichen untersuchten Sulfatdoppelsalze bei ihrer Diffusion in ihre Einzelsalze zerlegt. Die Doppelsalze der Schwefelsäure sind entweder nach der allgemeinen Formel:



zusammengesetzt. Doppelsalze der Schwefelsäure von anderer Zusammensetzung sind nicht bekannt. Selbstverständlich ist hier von isomorphen Mischungen der Sulfate abzusehen.

9. Von Interesse dürfte es noch sein, das Verhalten der Lösungen der sauren Sulfate zu untersuchen. Bekanntlich bildet die Schwefelsäure nur mit den Alkalimetallen saure Salze. Es ist bereits von Graham¹⁾ hervorgehoben, dass das saure Kaliumsulfat bei der Dif-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 77, 79 (1851).

fusion seiner Lösungen sich wie ein Gemisch von neutralem Salz und Schwefelsäure verhält, d. h. dass das saure Kaliumsulfat in der Lösung in Kaliumsulfat und Schwefelsäure zersetzt ist. Meine Versuche haben diese Beobachtung vollständig bestätigt. Ich erinnere daran, dass H. Rose¹⁾ in seiner ersten Arbeit über den Einfluss des Wassers auf chemische Zersetzungen gezeigt hat, dass die sauren Sulfate des Kaliums und Natriums durch Wasser zersetzt werden. Wie aus den zuletzt in obiger Tabelle mitgetheilten Versuchszahlen hervorgeht, ist das ätherschwefelsaure Kali als moleculare Verbindung in der Lösung enthalten, ein Resultat, welches wohl zu erwarten stand.

Es dürfte wohl von Interesse sein, die Diffusionsverhältnisse der Sulfate mit denen der Doppelsalze anderer zweibasischer Säuren z. B. der Oxalsäure und Weinsäure zu vergleichen. Leider sind die Doppelsalze oder sauren Salze dieser Säuren, welche zu unseren Versuchen in Anwendung gebracht werden können, wenig zahlreich. Die meisten Doppelsalze dieser Säuren sind schwer löslich in Wasser. Ich habe mich deshalb auf wenige derselben beschränken müssen. Die Ergebnisse der Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Metall sind	
			im Diffusat	im Salz
$3K_2C_2O_4 + Fe_23C_2O_4 + 6H_2O$.	10	6	208.8	208.8 K
$3Na_2C_2O_4 + Fe_23C_2O_4 + 6H_2O$.	15	6	122.5	123.2 Na
$3K_2C_2O_4 + Cr_23C_2O_4 + 6H_2O$.	12	8	222.2	222.8 K
$2NH_4HC_2O_4 + H_2O$	6	4	250.0	250 fr. Oxals.
$NH_4HC_2O_4 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$.	10	4	919	750 fr. Oxals.
$NaHC_4H_4O_6 + H_2O$	6	6	31.0	30.6 Na
$2K(SbO)C_4H_4O_6 + H_2O$	6	3	32.8	32.5 K

Es geht aus obigen Versuchszahlen deutlich hervor, dass die hier untersuchten Salze sich bei der Diffusion ihrer Lösungen nicht in die Einzelsalze zersetzen, sondern als moleculare Verbindungen in der Lösung enthalten sind. Nur das sogenannte übersaure Ammoniumoxalat ist in der Lösung in saures Oxalat und freie Oxalsäure zerlegt. Bei der Berechnung der sauren Salze ist angenommen, dass dieselben aus neutralem Salz und freier Säure bestehen. Das über-

¹⁾ Poggendorff's Annalen 82, 545.

saure Ammoniumoxalat ist demnach nicht als moleculare Verbindung, sondern als Verbindung von saurem Oxalat mit freier Oxalsäure aufzufassen. Dem entsprechend würde das saure Kaliumsulfat nicht als KHSO_4 , sondern als $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ anzusehen sein.

10. Sehr häufig werden die Salze der Chromsäure mit den Salzen der Schwefelsäure in Vergleich gestellt, und es ist nicht zu leugnen, dass diese beiden Salzgruppen in gewisser Beziehung Aehnlichkeit mit einander haben. Deshalb reihe ich die Versuche über die Diffusion der Doppelsalze und sauren Salze der Chromsäure hier an. Leider ist auch hier die Zahl der zu unseren Versuchen zu verwendenden Chromate eine sehr beschränkte. Obwohl das normale Kaliumchromat K_2CrO_4 eigentlich nicht hierher gehört, so habe ich doch Diffusionsversuche mit Lösungen desselben angestellt, da sich in Lehrbüchern die Bemerkung findet, dass aus der Lösung dieses Salzes zuerst Dichromat und erst dann Chromat auskrystallisirt. Es stand also zu vermuthen, dass das Chromat in der Lösung zersetzt wird. Aber diese Beobachtung ist eine irrthümliche; wie oft ich auch reines Kaliumchromat aus einer Lösung durch Abkühlen oder durch freiwillige Verdunstung umkrystallisirt habe, stets krystallisirte nur Chromat und kein Dichromat aus. Dem entsprechend findet auch eine durch die Diffusion nachweisbare Zersetzung nicht statt. Die folgende Tabelle enthält die Versuche, welche ich mit Lösungen von Chromaten angestellt habe:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100g Metall sind	
			im Diffusat	im Salz
K_2CrO_4	12	5	149.3	148.6 CrO_3
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10	5	74.3	74.2 CrO_3
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15	2	44.7	43.8 CrO_3
			Auf 100 g Mg	
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 + \text{MgCrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.	10	3	320	166.6 NH_4

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass das Kalium- und Natriumdichromat durch Diffusion ihrer Lösungen eine Zersetzung nicht erleiden, während dieses bei dem Doppelsalz Ammonium- und Magnesiumchromat der Fall ist, welches dem entsprechenden Doppelsalz der Schwefelsäure isomorph ist. Es dürfte aus diesen Versuchen gefolgert werden, dass die Dichromate unzersetzt in der Lösung enthalten sind, worauf auch schon W. Ostwald und P. Walden¹⁾ auf Grund von

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 1888, 72 u. 78.

Versuchen über die moleculare Leitfähigkeit der Lösungen aufmerksam gemacht haben.

11. Ueber das Verhalten der Lösungen einiger Doppelchloride bei der Diffusion ist schon in der ersten Mittheilung berichtet. Im Anschluss an die früher untersuchten Chloride mögen hier noch die Versuchsergebnisse mit einigen andern Doppelchloriden Platz finden. In der folgenden Tabelle sind die mit den Chloriden und Cyaniden erlangten Versuchsergebnisse zusammengestellt:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Schwermetall sind	
			im Diffusat	im Salz
$2 \text{KCl} + \text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	16	5	206	122.9 K
$2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. . .	15	6	148.9	56.9 NH_4
$2 \text{KCl} + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	12	6	294.6	120.2 K
$\text{KCl} + \text{MgCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	12	6	420	162.8 K
$2 \text{NaCl} + \text{CdCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	12	6	98.0	41.2 Na
$\text{BaCl}_2 + \text{CdCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	10	5	53.9	122.5 Ba
$\text{KCl} + \text{HgCy}_2$	15	6	30.2	19.6 K
$2 \text{NaCl} + \text{PtCl}_4 + 8 \text{H}_2\text{O}$	12	2	24.1	23.7 Na
$2 \text{KCl} + \text{PtCl}_2$	10	3	41.9	40.1 K
$2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{HgCl}_2$	10	5	18.7	18.1 NH_4
$\text{KCy} + \text{AgCy}$	8	3	36.5	36.2 K
$2 \text{KCy} + \text{HgCy}_2$	10	6	39.4	39.03 K
$2 \text{KCy} + \text{NiCy}_2$	12	6	130.4	133 K
$2 \text{KCy} + \text{CdCy}_2$	15	6	69.8	69.9 K
$6 \text{KCy} + \text{Cu}_2\text{Cy}_2$	10	6	184.3	185 K
$\text{BaCy}_2 + \text{PtCy}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	5	4	70.4	70.4 Ba

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass die ersten 6 Doppelchloride, so wie die Verbindung Kaliumchlorid-Quecksilbercyanid bei der Diffusion eine Zersetzung erleiden, dass dagegen die drei folgenden Doppelchloride als moleculare Verbindungen in der Lösung enthalten sind. Das letztere ist auch der Fall bei sämtlichen Doppelcyaniden. Hiernach dürfte es wohl gestattet sein die ersteren Verbindungen als Doppelsalze, die folgenden Verbindungen aber nicht als Doppelsalze aufzufassen und z. B. das Natriumplatinchlorid Na_2PtCl_6 zu schreiben, für welche Schreibweise ja auch noch andere Gründe sprechen. Die obigen Cyanide sind in der Lösung als moleculare Verbindungen enthalten und auch deren Zusammensetzung dürfte analog der Zusammen-

setzung des Blutlangensalzes nicht als Doppelsalz, sondern als binäre Verbindung anzusehen sein.

12. Von Interesse sind noch die Diffusionsversuche mit Lösungen von Salzen der sogenannten dreibasischen Säuren, der Phosphorsäure und Citronensäure. Die Lösungen der Phosphate des Natriums sind bereits der Diffusion durch A. Kossel¹⁾ und H. van Bemmelen²⁾ unterworfen. Die Resultate dieser Versuche habe ich bestätigt gefunden. Wie aus den nachstehenden Versuchszahlen hervorgeht, werden das Mononatrium- und Dinatriumphosphat in ihren Lösungen durch Diffusion nicht zersetzt, während dieses bei dem Trinatriumphosphat der Fall ist:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Natrium sind	
			im Diffusat	im Salz
NaH_2PO_4	10	3	135.5	134.6 P
Na_2HPO_4	10	3	66.6	67.3 P
Na_3PO_4	10	3	33.0	44.9 P

Zu Diffusionsversuchen mit Citraten bediente ich mich der 3 Salze des Natriums. Die Citrate wurden dargestellt durch Zusammenbringen der durch die Formel verlangten Menge Soda und Citronensäure und durch Umkrystallisiren gereinigt.

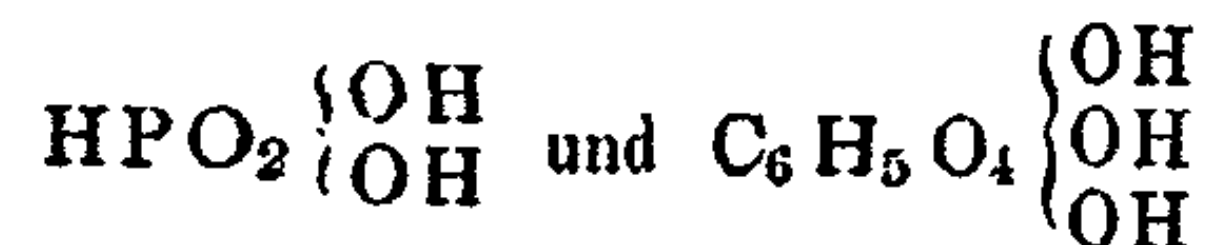
Von dem normalen Salz oder Trinatriumcitrat wurde eine 12 procentige Lösung der Diffusion 3 Stunden lang unterworfen, 100 ccm Lösung gegen 600 g Wasser. Die angewandte Lösung reagierte ebenso wie das Diffusat durchaus neutral, als Beweis, dass eine Zersetzung des Salzes nicht stattgefunden hatte. Die mit den beiden andern Salzen erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Salz in 100 g Wasser	Versuchs- dauer in Stunden	Auf 100 g Säure sind	
			im Diffusat	im Salz
$\text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12	3	63.1	65.8
$\text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	12	4	16.9	16.4

¹⁾ Zeitschr. für physiolog. Chem. 2, 158 und 3, 207 (1879).

²⁾ Diese Berichte XII, 1675.

Eine Zersetzung findet bei den 3 Salzen also nicht statt. Dieselben zeigen sich also als moleculare Verbindungen. J. Thomsen¹⁾ betrachtet die Phosphorsäure in Folge ihres thermochemischen Verhaltens als eigentlich zweibasische Säure im Gegensatz zur Citronensäure, welche sich durch ihr thermochemisches Verhalten als entschieden dreibasische Säure zeigt. Thomsen giebt diesem Verhalten der beiden Säuren Ausdruck durch die Constitutionsformeln:



In dem Verhalten der Lösungen der Salze dieser Säuren findet diese Auffassung Thomsen's eine Bestätigung.

559. Fr. Rüdorff: Ueber die Bestimmung des Kupfers auf elektrolytischem Wege.

(Eingegangen am 23. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei den zahlreichen Bestimmungen des Kupfers, welche ich gelegentlich der Versuche über Diffusion von Lösungen der Doppelsalze vorzunehmen hatte, habe ich das Kupfer auf elektrolytischem Wege ausgeschieden. Bekanntlich wird das Kupfer am zweckmässigsten aus einer Lösung ausgeschieden, welche mit etwas Salpetersäure angesäuert ist. Ein Zusatz von Salpetersäure hat aber seine Bedenken, wenn die Lösung Chloride enthält. Um aber das zeitraubende Zersetzen der Chloride durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu umgehen, habe ich eine ammoniakalische Lösung der Elektrolyse unterworfen. Indessen scheidet sich das Kupfer aus einer solchen Lösung fast stets schwammig aus. Das Kupfer kann aber glänzend und dicht niedergeschlagen werden, wenn man der Kupferlösung 2 bis 3 g Kalium- oder Ammoniumnitrat zusetzt und dann etwa 10ccm Ammoniak auf ungefähr 100 ccm Kupferlösung mit 0.1 bis 0.3 g Kupfer. Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt dann an der zum negativen Pol gemachten Platinschale oder an dem Platinblech von tadelloser Beschaffenheit und zwar innerhalb ziemlich weiter Grenzen der Stromstärke. Die völlige Entfärbung der Lösung zeigt das Ende der Kupferausscheidung. Zur Messung der Stromstärken bediene ich mich eines

¹⁾ Poggendorff's Annalen 140, 537 (1870).

von Hrn. Kohlrausch angegebenen Federgalvanometers — Ampèremeters — wie es aus der Fabrik physikalischer Apparate von Hartmann und Braun in Bockenheim bei Frankfurt a. M. zu beziehen ist. Das Instrument erlaubt Stromstärke bis $\frac{1}{20}$ Ampère abzulesen und reicht für unsere Zwecke bis 1 Ampère.

580. Fr. Rüdorff: Ueber Verbindungen des Arsenrioxydes mit Jod- und Bromnatrium.

(Eingegangen am 23. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

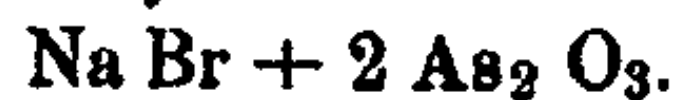
In diesen Berichten Bd. XIX, S. 2668 (1886) habe ich die Darstellung und Zusammensetzung einiger Verbindungen des Arsenrioxydes mit Jod-, Brom- und Chlorkalium und Ammonium beschrieben. Im Verfolg der dort mitgetheilten Versuche gelang es mir einige der entsprechenden Natriumverbindungen zu erhalten.

Bromnatriumverbindung.

Wenn man in 350 ccm Wasser unter Erhitzen bis zum Sieden 20 g Arsenrioxyd und 120 g Bromnatrium löst, die fast klare Lösung filtrirt und in derselben Weise, wie ich es in der früheren Mittheilung ausführlich beschrieben habe, langsam erkalten lässt, so krystallisirt an eingestellten Glasplatten die Verbindung. Dieselbe bedeckt die Glasplatten und zeigt unter dem Mikroskop die Form sechseitiger Täfelchen. Dieselben sind weich und lassen sich leicht, selbst mit dem Finger, von der Glasplatte entfernen. Die Krystalle wurden auf der Glasplatte mit kaltem Wasser ab gespült, zwischen Fliesspapier rasch abgepresst und nach dem Trocknen an der Luft abgekratzt. Sodann wurde die Verbindung fein pulverisirt und bei 130° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Analyse der Verbindung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
As ₂ O ₃	77.7	79.4 pCt.
Na Br	22.7	20.6 »
	100.4	100.0 pCt.

Das Ergebniss der Analyse führt zu der Formel:



Wie aber aus der unter »berechnet« angegebenen Zusammensetzung ersichtlich ist, hat die Analyse einen um 2.1 pCt. zu hohen

Gehalt an Bromnatrium ergeben. Dieser Ueberschuss erklärt sich indessen aus dem Umstande, dass die Verbindung aus einer Lösung krystallisirt ist, welche einen sehr beträchtlichen Ueberschuss an Bromnatrium enthielt. Ohne einen solchen und zwar recht erheblichen Ueberschuss an Natriumsalz erhält man die Verbindung entweder gar nicht oder gemengt mit Oktaedern von Arsenrioxyd. Bringt man aber diesen Ueberschuss von 2.1 pCt. an Bromnatrium in Abzug und rechnet darnach die Resultate der Analyse um, so erhält man als die procentische Zusammensetzung der Verbindung die folgende:

	Gefunden	Berechnet
As ₂ O ₃	79.6	79.4 pCt.
Na Br	20.7	20.6 "
	100.3	100.0 pCt.

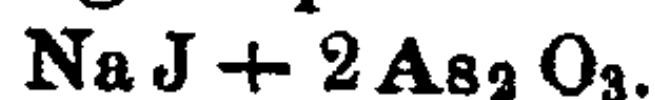
Die Verbindung wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt, Arsenrioxyd scheidet sich aus, schwimmt in Flocken in der Lösung, löst sich aber auch auf bei längerem Kochen. Aber aus dieser Lösung krystallisiren nur Octoeder von Arsenrioxyd, so dass ein Umkrystallisiren der Verbindung aus heisser Lösung nicht möglich ist.

Jodnatriumverbindung.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 60 g Jodnatrium und 22 g Arsenrioxyd in 500 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde in derselben Weise wie in früheren Fällen behandelt. Die eingesetzten Glasplatten waren nach 24stündigem Stehen mit einer Schicht sechsseitiger Täfelchen bedeckt, welche der Bromnatriumverbindung völlig gleich waren. Die Krystalle wurden pulverisirt und bei 130° getrocknet. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
As ₂ O ₃	70.70	72.55 pCt.
Na J	28.52	27.45 "
	99.22	100.00 pCt.

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel:



Es haftet an den Krystallen freies Jodnatrium, da dieselben nur aus einer Lösung sich ausscheiden, welche einen grossen Ueberschuss dieses Salzes enthält.

Die Verbindung wird durch heisses Wasser zersetzt, bei längerem Kochen löst sich auch das sich zuerst flockig ausscheidende Arsenrioxyd auf. Aus der heissen Lösung krystallisirt beim Abkühlen nur Arsenrioxyd. Fügt man zur warmen Lösung 2 pCt. Natriumbicarbonat, so krystallisiren neben Arsenrioxyd auch sechsseitige Täfelchen der Verbindung und nach Zusatz von 4 pCt. des Carbonates nur sechsseitige Täfelchen der Verbindung aus.

Setzt man zu einer Lösung von Natriumarsenit (Lösung von Arsenrioxyd in Aetznatronlösung) eine hinreichende Menge Brom- oder Jodnatrium, so erhält man obige Verbindungen ebenfalls, aber durch anhaftendes Arsenit verunreinigt, welches durch oberflächliches Abspülen nicht entfernt werden kann, da die Krystalle Mutterlauge einschliessen.

Eine den obigen analoge Verbindung mit Chlornatrium zu erhalten, gelang mir nicht.

Charlottenburg, im September 1888.

561. S. Kapf und C. Paal: Ueber Derivate des Phenacylbenzoylessigäthers.

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

(Eingegangen am 25. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In unserer ersten Mittheilung¹⁾ berichteten wir über die Einwirkung kalter Kalilauge auf den Phenacylbenzoylessigäther. Die Verseifung vollzieht sich zum grösseren Theile unter Bildung äquimolecularer Mengen Benzoësäure und Benzoylpropionsäure, ausserdem beobachteten wir einen mehr oder minder beträchtlichen, ungelösten Rückstand, der einer Analyse zufolge Diphenacylbenzoylessigäther sein konnte (entstanden durch Einwirkung von Phenacylbromid auf Dinatriumbenzoylessigäther). Diese Vermuthung erwies sich jedoch als irrig. Bei näherer Untersuchung stellte sich die Substanz als ein Gemenge von unverseiftem Phenacylbenzoylessigäther mit dem Doppelketon »Diphenacyl« oder »Diphenyläthylendiketon« heraus, das schon von Nölting und Kohn²⁾ und Claus und Werner³⁾ mittelst der Friedel-Crafts'schen Methode, von Hollemann⁴⁾ aus der Verbindung $C_{16}H_{10}N_2O_4$ durch Reduction dargestellt worden ist. Diese Substanz liefert mit Hydroxylamin ein Dioxim, mit Phenylhydrazin ein Dihydrizon. Durch Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln entsteht aus dem Diketon Diphenylfurfuran, mit Phosphorpentasulfid Diphenylthiophen, und durch Ammoniak wird es, wie kürzlich Hollemann (l. c.) gezeigt hat, in Diphenylpyrrol übergeführt. Die drei

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1485.

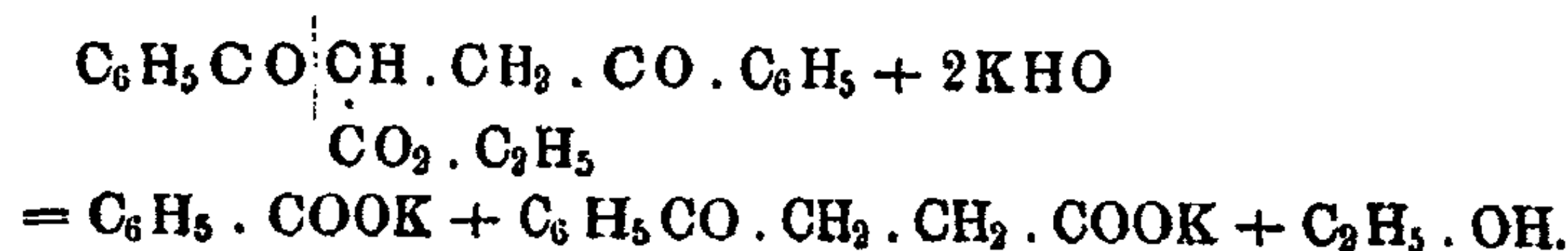
²⁾ Diese Berichte XIX, 146.

³⁾ Diese Berichte XX, 1374.

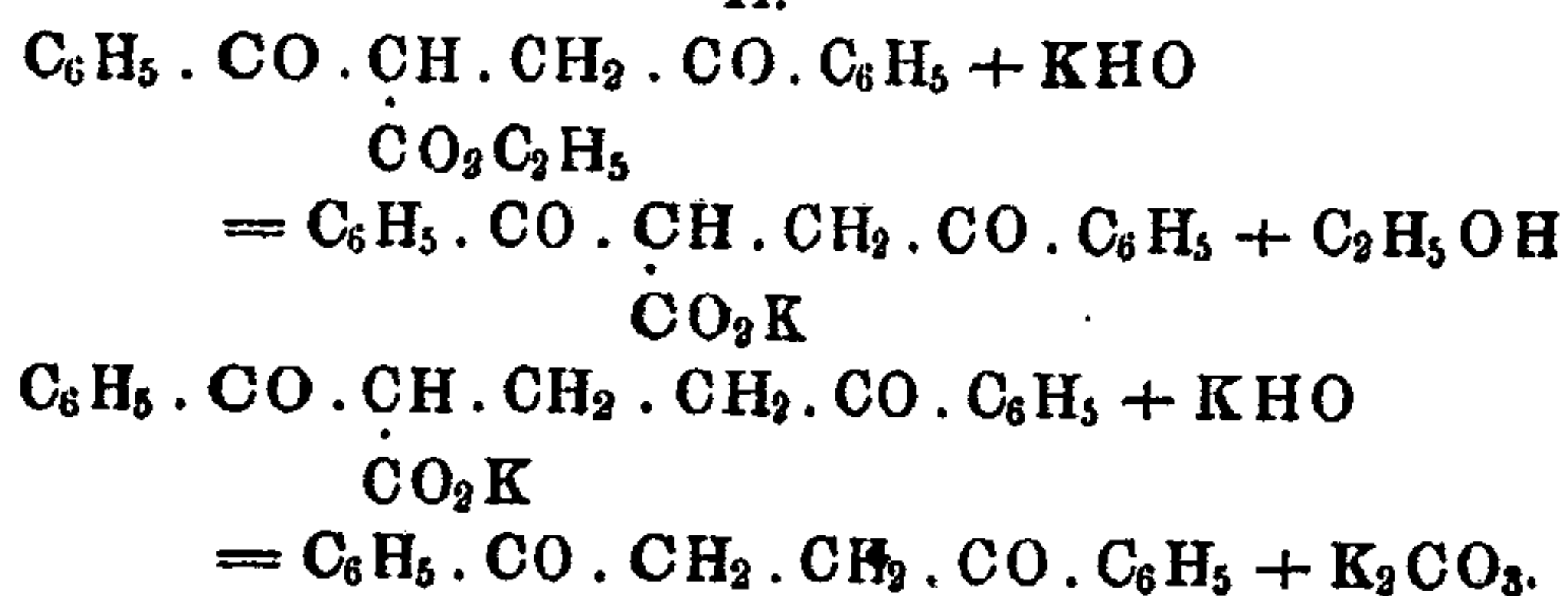
⁴⁾ Diese Berichte XX, 3359.

Körper zeigen in ihren Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit den von Hollemann ¹⁾ aus Ditoluyläthan dargestellten Ditolylfurfuran, -thiophen und -pyrrol. Die Verseifung des Phenacylbenzoylessigäthers verläuft gleichzeitig in zwei Richtungen:

I.

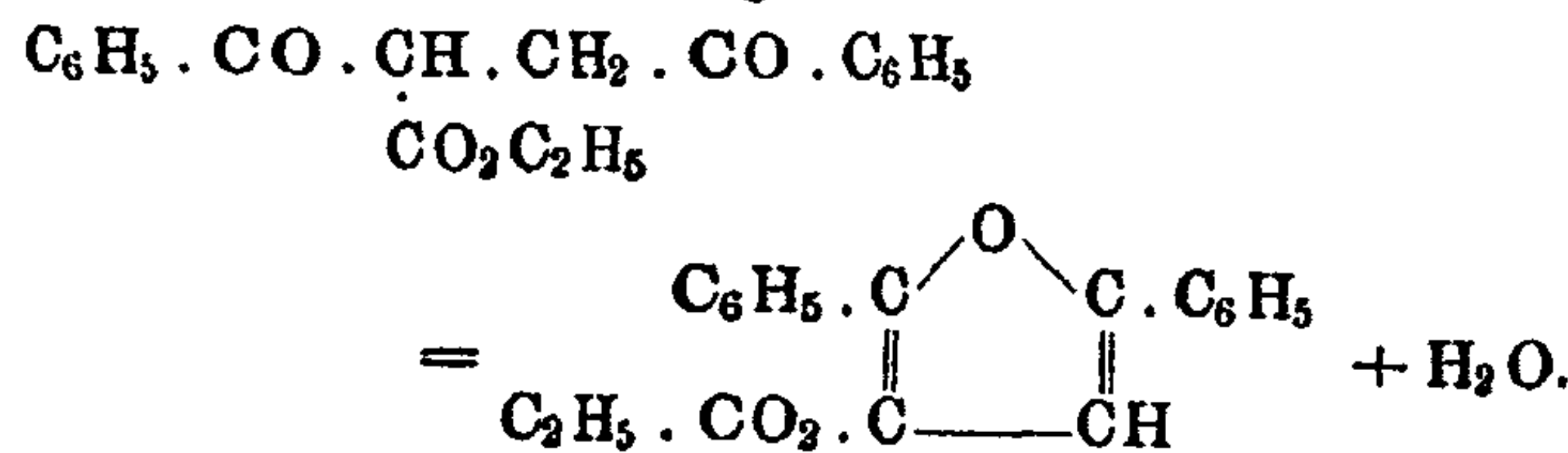


II.



Das intermediär entstehende Kaliumsalz der Diphenacylcarbonsäure ist sehr unbeständig und zerfällt alsbald in das Doppelketon und kohlensaures Kali. Dass übrigens geringe Quantitäten der Carbonsäure in alkalischer Lösung stets vorhanden sind, geht daraus hervor, dass das aus der erwärmten alkalischen Lösung durch Mineralsäuren gefällte Gemenge von Benzoesäure und Benzoylpropionsäure bei Behandlung mit Sodalösung ein wenig Diphenacyl ungelöst lässt, welches letzteres offenbar aus der gefällten Carbonsäure durch Kohlensäureabspaltung entstanden ist.

In unserer ersten Mittheilung berichteten wir über die Darstellung des Diphenylfurfurans und seiner Carbonsäure aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure. Inzwischen haben wir den Diphenylfurfurancarbonsäureester direct aus dem Phenacylbenzoylessigester durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren dargestellt:

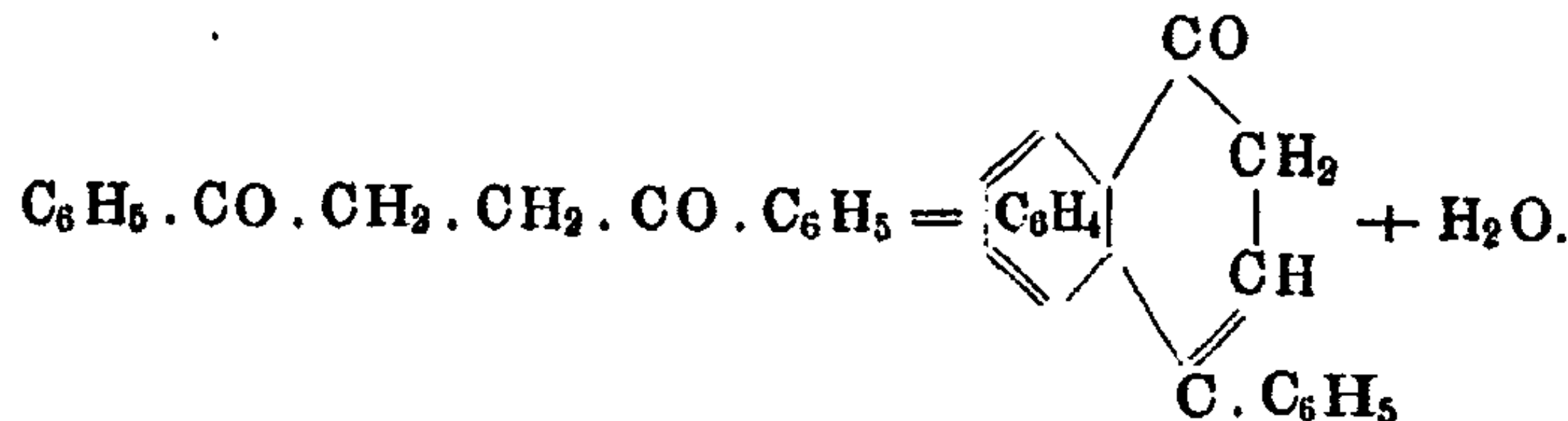


Das Diphenylfurfuran ist ein sehr beständiger Körper, der bei wiederholter Destillation über stark erhitzten Zinkstaub weder einen Kohlenwasserstoff noch sonst irgend welche Reductionsproducte liefert. Durch Reduction mit metallischem Natrium führten wir es in die

¹⁾ Recueil de trav. chim. T. VI, 60.

Tetrahydroverbindung, $C_{16}H_{16}O$, über, die weder mit Acetylchlorid, noch mit Phosphortrichlorid reagiert und in kleinen Mengen über metallisches Natrium ohne erhebliche Zersetzung destilliert werden kann. Das Reduktionsproduct enthält daher keine Hydroxylgruppe.

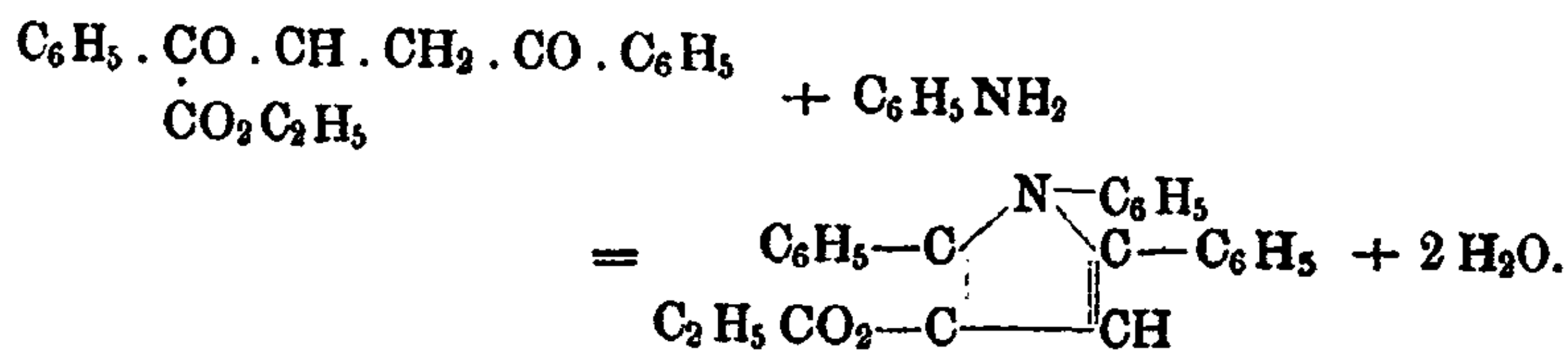
Aus dem Angeführten geht mit Sicherheit hervor, dass wirklich Furfuranderivate vorliegen und ist die Annahme wohl ausgeschlossen, dass die genannten Körper analog der Fittig-Erdmann'schen Naphtolsynthese etwa nach folgender Gleichung entstanden seien:



Durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak gelingt es, wie schon mitgeteilt, den Phenacylbenzoylessigäther in ein Pyrrolderivat überzuführen. Wir hielten diesen Körper, getäuscht durch seine Schwerlöslichkeit selbst in kochendem wässrigem Alkali für Diphenylpyrrolcarbonsäureester, es stellte sich aber bald heraus, dass die freie Säure vorlag. Bei der Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf den Diketonsäureester scheidet sich das Amid der Diphenylpyrrolcarbonsäure ab, das sehr unbeständig ist und schon durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird.

Der Diphenylpyrrolcarbonsäureäther entsteht quantitativ durch Kochen des Phenacylbenzoylessigäthers mit Eisessig und Ammonacetat (Methode von Knorr). Es gelingt jedoch nicht, aus dem Ester durch Verseifung die Säure zu erhalten, vielmehr zerfällt derselbe bei Behandlung mit alkoholischem Kali in Diphenylpyrrol, Kohlensaures Kali und Alkohol. Dieses Verhalten ist auffallend, wenn man berücksichtigt, dass die mittelst alkoholischem Ammoniak dargestellte Säure sehr beständig ist und weder durch Kochen mit Alkali noch beim Schmelzen oder Destilliren Kohlensäure abspaltet. Man muss die Säure über erhitzten Kalk destilliren, um Diphenylpyrrol zu erhalten.

Durch Kochen des Phenacylbenzoylessigäthers mit Eisessig und Anilin stellten wir den $\alpha\alpha'$ -Diphenyl-N-Phenylpyrrol- β -carbonsäureester dar, aus diesem durch Verseifung die freie Säure, die bei der Destillation über Kalk in Triphenylpyrrol und Kohlensäure zerfällt:



Di- und Triphenylpyrrol wurden kürzlich von J. Baumann¹⁾ aus Pyrrol- und Phenylpyrroldibenzoessäure dargestellt. Ersteres erhielt Hollemann (l. c.) auch aus dem Diphenyläthylendiketon.

Diphenacyl (syn.: Diphenyläthylendiketon, Dibenzoyläthan, Phenacylacetophenon).

Feingepulverter Phenacylbenzoylessigäther (1 Molekül) wird in einer verschliessbaren Flasche mit soviel Alkohol übergossen, dass die Substanz eben davon bedeckt ist und dazu eine 8 procentige, wässrige Lösung von Aetzkali (1½ Moleküle) gegeben.

Die Mischung bleibt unter öfterem Schütteln 8—10 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der ungelöste Rückstand, der aus dem Doppelketon und unverseiftem Ester besteht, wird abfiltrirt und getrocknet. Durch Behandlung mit wenig Essigäther in der Kälte geht der Ester in Lösung. Das ungelöst zurückbleibende Diketon krystallisirt man zur vollständigen Reinigung aus Alkohol oder Benzol-Ligroin um. Wir erhielten es so in grossen, weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln oder Spiessen, die sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Aether, Ligroin und Essigäther lösen. Die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. vom Gewichte des angewandten Esters. Das Diphenacyl schmilzt bei 144 bis 145° und destillirt in kleinen Mengen vollkommen unzersetzt. Mit Schwefelsäure zeigt es eine charakteristische Farbenreaction (s. a. Diphenylfurfuran).

	Gefunden		Berechnet für C ₁₆ H ₁₄ O ₂
	I.	II.	
C	80.63	80.89	80.67 pCt.
H	6.05	6.07	5.88 »

Diphenacyldihydrason, C₆H₅.C.CH₂.CH₂.C.C₆H₅
N₂H.C₆H₅ N₂H.C₆H₅

Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Diketon in ätherischer oder Benzollösung in der Kälte nicht. Erhitzt man aber letzteres mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit zum Sieden und setzt nach dem Erkalten etwas Eisessig zu, so gesteht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Alkohol krystallisirt man die Substanz aus letzterem Lösungsmittel um und erhält sie so in feinen, weissen Nadeln, die sich bei 170° schwärzen, gegen 180° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und heissem Eisessig lösen. Das Hydrason verharzt in ungereinigtem Zustande, besonders im Lichte sehr rasch.

N	Gefunden		Ber. für C ₂₈ H ₂₆ N ₄ 13.39 pCt.
	13.14		

¹⁾ Diese Berichte XX, 1486.



entsteht bei halbstündigem Kochen des Diketons mit überschüssigem freiem Hydroxylamin in verdünnt alkoholischer Lösung. Die Anfange gelbe Flüssigkeit wird zuletzt farblos.

Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die neue Verbindung in weissen, krystallinischen Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Oxim in glänzenden, weissen Nadeln oder langgestreckten Blättern vom Schmelzpunkt 203—204° erhalten, die sich schwer in Benzol und Ligroïn, leicht in Eisessig, Alkohol, Aether, freiem Alkali und Mineralsäuren lösen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$
N	10.16	10.44 pCt.

α' -Diphenylfurfuran.

Eigenschaften und Entstehung dieses Körpers aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure und Diphenylfurfurancarbonsäure wurden schon in der ersten Mittheilung beschrieben. Aus Diphenacyl erhielten wir denselben in quantitativer Ausbeute durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—150°. Diphenylfurfuran giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine dunkelgraue Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung rothbraun mit prächtig blaugrüner Fluorescenz. Beim Eingiessen in Wasser erhält man eine fast farblose smaragdgrün fluorescirende Flüssigkeit.

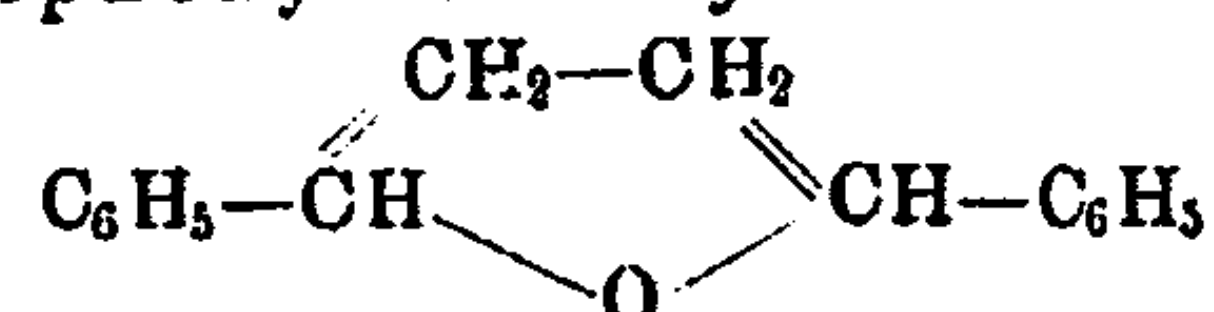
Dieselbe Farbenreaction zeigt auch das Diphenacyl (s. o.), sie beruht jedenfalls auf der vorausgehenden Umwandlung des Diketons in das Furfuran.

Eine Analyse des aus Diphenacyl dargestellten Diphenylfurfurans ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$
C	87.48	87.27 pCt.
H	5.49	5.45 „

Bei Einwirkung von Brom auf das Furfuranderivat, wie auch durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen nur amorphe, unkrystallisirbare Substanzen.

Diphenyltetrahydrofurfuran,



wurde dargestellt durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine heisse, alkoholische Lösung des Diphenylfurfurans. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser verdünnt, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt,

die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Wir erhielten so das neue Reductionsproduct als dickflüssiges, farbloses, in Wasser unlösliches Oel vom Siedepunkt 320—322°, mischbar in allen Verhältnissen mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. Es wird von Phosphortrichlorid und Acetylchlorid, selbst beim Sieden, nicht merklich angegriffen. Salzsäureentwicklung tritt hierbei nicht auf.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}O$
C	85.73	85.71 pCt.
H	7.65	7.14 »

$\alpha\alpha'$ -Diphenylthiophen, $C_4H_2S(C_6H_5)_2$.

Diphenacyl (1 Theil) wird mit Phosphorpentasulfid ($1\frac{1}{2}$ Theile) im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde auf 160—180° erhitzt. Nach dem Erkalten übergiesst man den vorher feingepulverten Röhreninhalt mit Natronlauge. Nach längerem Stehen wird der ungelöste Rückstand, der das Thiophenderivat enthält, gesammelt und durch Umkrystallisiren und nachfolgende Destillation vollends gereinigt.

Das Diphenylthiophen löst sich leicht in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt es in prachtvollen, glänzenden, weissen oder schwach gelblich gefärbten Blättern, die unzerstört destilliren und bei 152—153° schmelzen. Während bei allen bis jetzt synthetisch dargestellten Thiophenen Schmelz- resp. Siedepunkt zwischen denen des entsprechenden Furfurans und Pyrrols liegen, zeigt das Diphenylthiophen einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt wie Diphenylfurfuran und -pyrrol, die sich bei 91 und 143° verflüssigen.

Die Indophenin- und Laubenheimer'sche Reaction zeigt die neue Substanz mit dunkelgrüner Farbe. Durch Salpetersäure wird sie nur langsam und erst bei hoher Temperatur (240—250°) vollständig oxydirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{12}S$
S	13.89	13.56 pCt.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 60—70° der theoretischen Menge.

Erhitzt man Phenacylbenzoylessigester mit Eisessig und überschüssigem Phosphorpentasulfid im Rohr auf 150—200°, kocht den Rohrinhalt mit Alkohol aus, verseift die Lösung mit alkoholischem Kali, so erhält man, nach dem Ausfällen der mit Wasser verdünnten und mit Thierkohle behandelten, alkalischen Lösung mit Mineralsäuren, eine amorphe bräunlich gefärbte Substanz, die sich durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Benzolligroin reinigen lässt.

Wir bekamen auf diese Weise eine in kurzen Nadeln krystallisirende stark schwefelhaltige Säure vom Schmelzpunkt 216°, die

zweifellos Diphenylthiophencarbonsäure darstellt. Der Schmelzpunkt deutet aber darauf hin, dass ihr mehr oder weniger Diphenylfurfurancarbonsäure beigemischt ist. Wir haben den Körper vorläufig nicht weiter untersucht.

αα'-Diphenylpyrrol. (s. u.)

αα'-Diphenylfurfuran-*β*-carbonsäureäther,
(C₆H₅)₂ · C₄HO(CO₂C₂H₅).

Fein gepulverter Phenacylbenzoylessigäther wird mit Alkohol und überschüssiger, mässig concentrirter Salzsäure 5—6 Stunden rückfliegend gekocht. Das Reactionsproduct ist ein Oel, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Erhitzen mit verdünnter Sodälösung entzieht man demselben geringe Mengen Diphenylfurfurancarbonsäure und krystallisirt den ungelösten Rückstand aus verdünntem Alkohol um, aus dem der Ester in grossen Krystallen anschießt. Behufs Darstellung der freien Säure wird der Ester mit alkoholischem Kali verseift.

Phenylacetylenbenzoylessigsäure,

über welche ebenfalls schon berichtet wurde (loc. cit.), bildet mit Brom nur ein Substitutionsproduct, in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 200° krystallisirend; Additionsproducte konnten auf keine Weise erhalten werden. Der Reduction, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung, setzt die Säure grossen Widerstand entgegen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Lösung der Säure in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Eintragen der Flüssigkeit in gekühlten Methylalkohol nach der Methode von A. v. Baeyer¹⁾ gewannen wir einen Methylester, in orange gefärbten Nadeln krystallisirend, der sich jedoch chlorhaltig erwies.

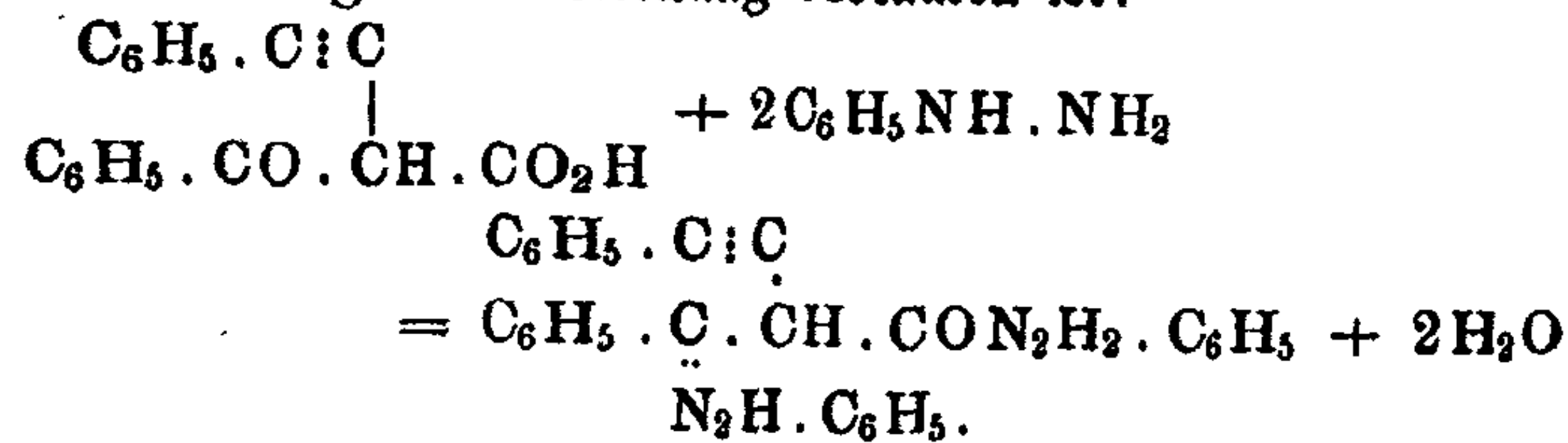
Hydroxylamin liefert ein Oxim, das wir aber bis jetzt nicht in reinem Zustande isoliren konnten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Ueberschüssiges Phenylhydrazin wurde mit der Säure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten die homogene dickflüssige Masse vorsichtig mit Eisessig versetzt. Durch Umrühren und Schütteln befördert man die Ausscheidung des Hydrazons als gelbe, körnig krystallinische Masse. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, lässt sich aber aus keinem derselben umkrystallisiren, sondern verharzt vollständig. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 100°. Eine Stickstoffbestimmung, welche, da die Substanz nicht gereinigt werden

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 245, 140.

konnte, keine gut stimmenden Zahlen gab, deutet darauf hin, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser auf die Säure eingewirkt haben. Da sich die Verbindung in Alkali unlöslich zeigte, demnach die Carboxylgruppe mit dem Phenylhydrazin reagiert haben musste, so ist es wahrscheinlich, dass der Process nach folgender Gleichung verlaufen ist:



	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}$
N	11.39	12.7 pCt.

$\alpha\alpha'$ -Diphenylpyrrol- β -carbonsäureester,
(C_6H_5)₂C₄H₄NH(CO₂C₂H₅)

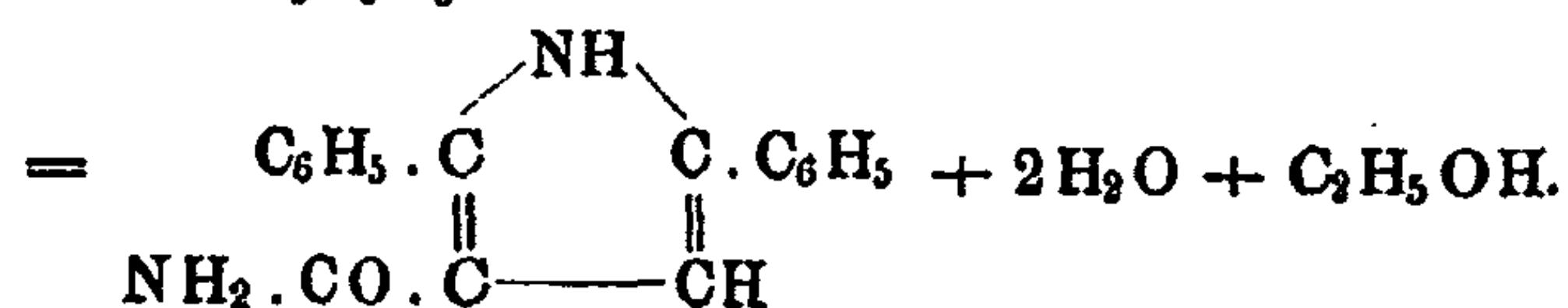
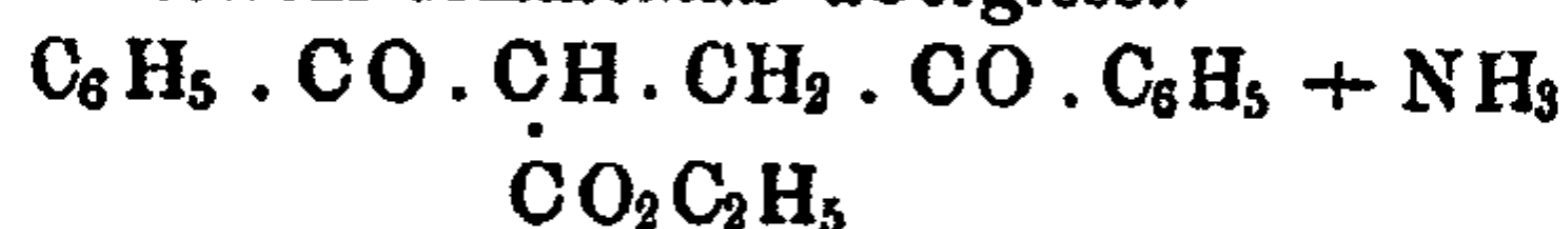
entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute bei 2—3stündigem Kochen des Phenacylbenzoylessigesters mit überschüssigem Ammonacetat und Eisessig. Der neue Ester wird durch Eingiessen in Wasser in kristallinischen Flocken gefällt und durch Umkrystallisiren aus Essigsäure in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 159° erhalten, die in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Löst man eine kleine Menge des Esters in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit erst rothbraun, bei stärkerem Erhitzen schlägt die Farbe in rothviolett um mit prächtig blauer Fluorescenz. Beim Eingiessen in Wasser entsteht eine klare, violette Flüssigkeit mit intensiv blauer Fluorescenz.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$
C	77.85	78.35 pCt.
H	5.93	5.84 »
N	4.70	4.81 »

$\alpha\alpha'$ -Diphenylpyrrolcarbonsäure, (C_6H_5)₂C₄H₄NH.CO₂H.

Das leicht zersetzliche Amid krystallisirt, wie schon erwähnt, nach längerem Stehen aus, wenn man Phenacylbenzoylessigester mit alkoholischem Ammoniak übergiesst.



Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 216°. (In unserer ersten Mittheilung wurde in Folge eines Schreibfehlers der Schmelzpunkt 261° angegeben.)

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
C	77.99	77.56 pCt.
H	5.79	5.32 »

$\alpha\alpha'$ -Diphenylpyrrol, $(C_6H_5)_2C_4H_2NH$.

Kocht man Diphenylpyrrolcarbonsäureester mit alkoholischem Kali, so tritt erst Verseifung und dann zum grössten Theile bereits Zerlegung des intermediär gebildeten Kaliumsalzes der Säure ein. Beim Eingiessen in heisses Wasser und nachfolgenden Ansäuern wird die Spaltung vollendet, wobei sich das Pyrrolderivat in weissen, krystallinischen Flocken absetzt. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist die Substanz rein. Die Ausbeute lässt nichts zu wünschen übrig.

Das Diphenylpyrrol erhielten wir auch beim Kochen des Diphenacyls mit Ammonacetat und Eisessig, oder durch Erhitzen des Diketons mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150—160°. Die Ausbeute ist auch hier quantitativ. Endlich stellten wir es durch Destillation der Diphenylpyrrolcarbonsäure über erhitzten Kalk dar, wobei jedoch ein grosser Theil der Säure verkohlt. Die Substanz krystallisirt aus Eisessig oder verdünntem Alkohol in schönen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 143°. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt es dieselben Farbenercheinungen wie der Ester (s. o.), dagegen konnten wir die von Baumann (l. c.) angegebene blaue Färbung der Eisessiglösung nur in den Mutterlaugen des durch Verseifung des Esters dargestellten Pyrrols beobachten, während das aus dem Doppelketon bereitete Diphenylpyrrol die Färbung nicht zeigte. Demnach muss diese Farbenercheinung auf einer geringen Verunreinigung beruhen.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{13}N$
	I. (aus dem Ester)	II. (aus Diphenacyl)	
C	87.83	87.10	87.67 pCt.
H	6.28	6.18	5.93 »
N	—	6.50	6.39 »

$\alpha\alpha'$ -N-Triphenylpyrrol- β -carbonsäureester,
 $(C_6H_5)_2C_4HN \cdot C_6H_5 \cdot (CO_2C_2H_5)$.

Diese Verbindung wurde durch halbstündiges Kochen des Phenacylbenzoylessigesters mit Anilin und Eisessig erhalten. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Durch Umkrystallisiren

aus Eisessig bekamen wir den Ester in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170°, die sich in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösen. Die Ausbeute ist quantitativ.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{21}NO_2$
N	4.03	3.81 pCt.

$\alpha\alpha'$ -N-Triphenylpyrrol- β -carbonsäure,
(C_6H_5)₂C₄HN · C₆H₅(CO₂H).

Die Verseifung des Esters vollzieht sich nur schwierig. Man muss mehrere Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzen, wobei sich das Kaliumsalz als weisse, krystallinische Masse ausscheidet.

Nach beendigter Verseifung wird das Reactionsproduct durch viel kochendes Wasser in Lösung gebracht. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt die neue Verbindung in weissen, krystallinischen Flocken aus, die zweckmässig aus Eisessig umkrystallisirt werden. Die Säure ist ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und sublimirt fast unzerstört. Aus Eisessig krystallisirt sie in weissen, zu Kügelchen vereinigten Nadeln, die bei 273° schmelzen. Ester und Säure geben in Folge ihrer grossen Beständigkeit die Fichtenspahnreaction nicht. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhält man rothbraune Lösungen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{17}NO_2$
C	81.05	81.41 pCt.
H	5.17	5.01 »

$\alpha\alpha'$ -N-Triphenylpyrrol, (C_6H_5)₂C₄H₂N · C₆H₅

entsteht in befriedigender Ausbeute bei der Destillation der Säure über erhitzten Kalk. Das krystallinisch erstarrende Destillat wird in heissem Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten schießt das Triphenylpyrrol aus seiner Lösung in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229° an, die sich schwer in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, leichter in Chloroform lösen. In der ersten Mutterlauge vom auskrystallisirten Pyrrol ist ein leichter löslicher Körper in nicht unbeträchtlicher Quantität vorhanden, der auf Zusatz von Wasser in bläulich gefärbten krystallinischen Flocken ausfällt.

Krystallisirt man denselben aus Essigsäure um, so erhält man fast farblose, flache Nadeln oder Blättchen, die dem Diphenylpyrrol gleichen und nahezu denselben Schmelzpunkt 140—142° zeigen. Der Körper besitzt jedoch der Analyse zufolge dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Triphenylpyrrol. Möglicherweise liegt in

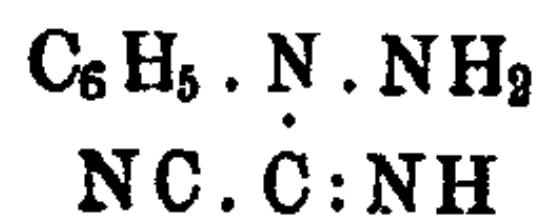
diesem Körper ein isomeres bei der Destillation der Säure über Kalk durch Umlagerung entstandenes Pyrrolderivat vor?

	Gefunden		Ber. für $C_{29}H_{17}N$
	I. Triphenylpyrrol	II. Isomerer Körper	
C	89.77	89.13	89.49 pCt.
H	6.02	5.62	5.76 „

562. J. A. Bladin: Ueber das Bis-phenylmethyltriazol.

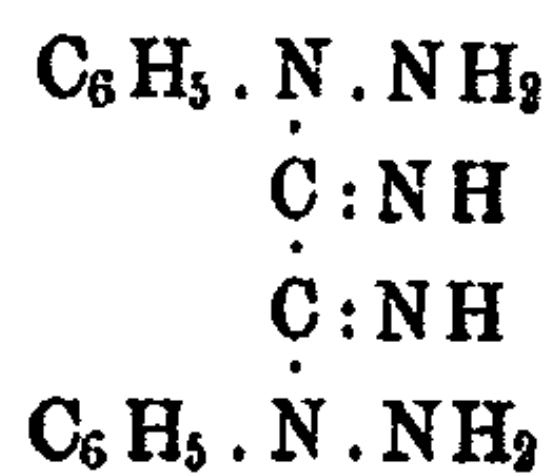
(Eingegangen am 30. October.)

Vor einigen Jahren habe ich gezeigt, dass das von Emil Fischer¹⁾ entdeckte und beschriebene Dicyanphenylhydrazin, welches durch Einwirkung des Cyans auf eine Emulsion von Phenylhydrazin in Wasser sich bildet, mit organischen Säureanhydriden Triazolverbindungen und mit salpetriger Säure eine Tetrazolverbindung giebt²⁾. Ich habe damals auch dargethan, dass die Formel des Dicyanphenylhydrazins:



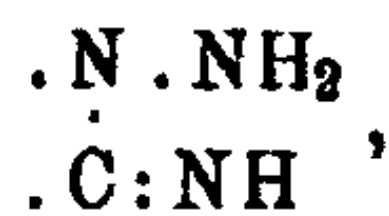
ist.

Adolf Senf hat gezeigt³⁾, dass, wenn Cyan auf eine alkoholische Lösung des Phenylhydrazins einwirkt, nicht Fischer's Dicyanphenylhydrazin, sondern ein mit Cyananilin analog zusammengesetzter Körper, Cyanphenylhydrazin:



sich bildet.

Vergleicht man nun diese Formeln, so sehen wir, dass beide die Atomgruppierung:



jene ein, diese zwei Mal, enthalten. Senf's Cyanphenylhydrazin muss deswegen auch mit organischen Säureanhydriden Anhydroverbindungen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 138.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 1544, 2907; XIX, 2598.

³⁾ Journ. für prakt. Chemie [2] 35, 513.

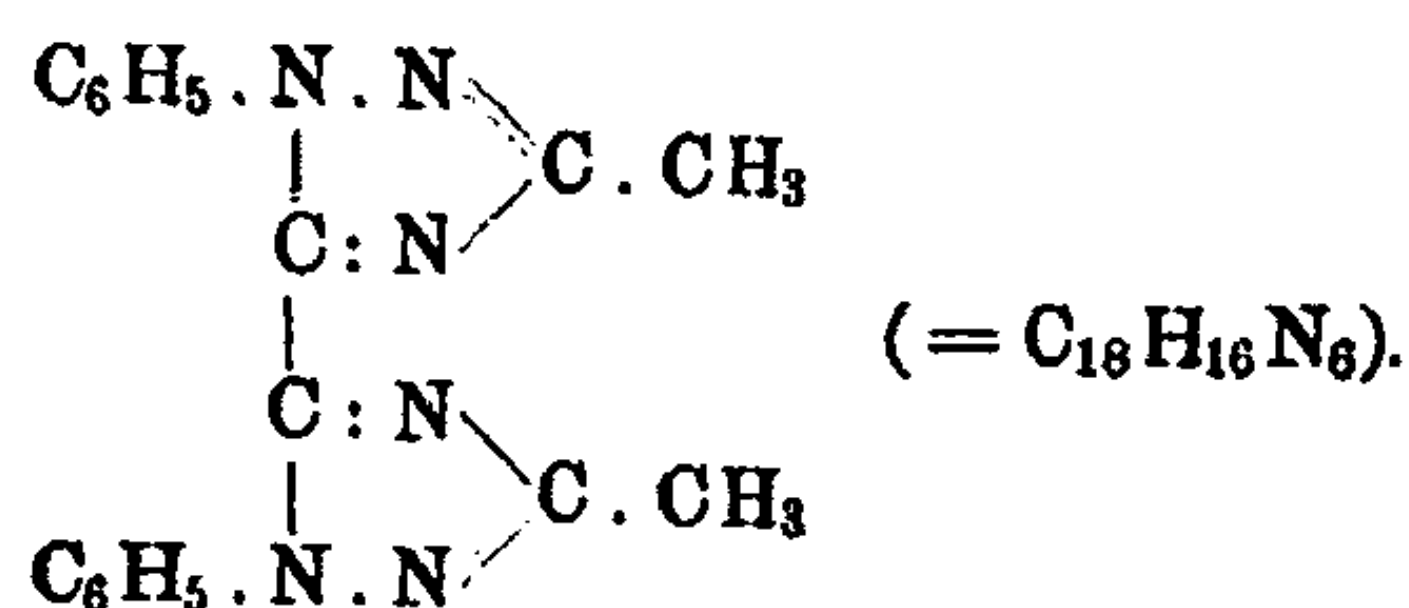
geben, und da Dicyanphenylhydrazin dabei Triazolverbindungen giebt, so muss man aus dem Cyanphenylhydrazin Bis-triazolverbindungen¹⁾ erhalten können.

Dieses ist auch in der That der Fall.

Beim Zusatz von Essigsäureanhydrid im Ueberschusse zu Cyanphenylhydrazin, nach Senf erhalten, tritt bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung ein, bei Erhitzung aber löst sich alles leicht. Die Lösung wurde einige Minuten gekocht und darauf in kaltes Wasser gegossen, wobei alles beim Umrühren leicht zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrte. Diese wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Im Exsiccator getrocknete Substanz wurde analysirt und die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C ₁₈	216	68.3	68.5 pCt.
H ₁₆	16	5.1	5.4 »
N ₆	84	26.6	26.7 »
	316	100.0	

Aus den gefundenen Zahlen geht hervor, dass sich wirklich ein sauerstofffreier Körper gebildet hat, nämlich das Bis-phenylmethyl-triazol



Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Benzol und noch schwerer in Aether, ziemlich löslich in Alkohol und leicht löslich in Chloroform. Aus Alkohol krystallisirt sie in völlig farblosen Prismen und schmilzt bei 222—223° C. zu einem farblosen Oel. Der Körper ist sehr beständig, er kann, ohne sich zu zersetzen, mit alkoholischem Kali und starken Säuren gekocht werden. Es ist eine schwache Base, die mit Säuren Salze giebt, die jedoch vom Wasser zersetzt werden.

Das Hydrochlorat, C₁₈H₁₆N₆ · 2HCl, wird leicht erhalten, wenn man zu einer siedenden, alkoholischen Lösung der Base die doppelte Menge concentrirter Salzsäure setzt. Das Salz scheidet sich dabei in der Form eines weissen, krystallinischen Pulvers ab, das in rauchender Salzsäure fast unlöslich ist. Es ist luftbeständig, wird aber vom Wasser zersetzt. Es enthält kein Krystallwasser.

¹⁾ Die Vorsilbe Bis- benutze ich in derselben Bedeutung, wie Ludwig Knorr in der Pyrazolreihe (Ann. Chem. Pharm. 238, 137).

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
HCl	18.8	18.9	19.0 pCt.

Das Chloroplatinat, $C_{13}H_{16}N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet sich, wenn man zu einer siedenden, concentrirten, alkoholischen Lösung der Base eine Mischung von Platinchlorid und rauchender Salzsäure setzt, wobei sich das Salz sogleich in der Form orangegelber Täfelchen abscheidet. Es enthält $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches nicht im Exsiccator, wohl aber bei $125^\circ C$. entweicht. Der Körper wurde für die Analyse mit salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen, vom Wasser wird er zersetzt.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pt	26.5	26.5	26.1 pCt.
$\frac{1}{2}H_2O$	1.2	1.1	1.2 »

Durch Einwirkung von Amylnitrit auf das Cyanphenylhydrazin hoffte ich das Bis-phenyltetrazol zu erhalten, aber bisher ist es mir nicht gelungen.

Upsala, Universitätslaboratorium, im October 1888.

588. A. Ladenburg: Ueber die Beziehungen zwischen Atropin und Hyoscyamin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingeg. am 1. November.)

Vor 8 Jahren habe ich nachgewiesen, dass das Hyoscyamin, welches bis dahin wenig bekannt war, mit dem Atropin isomer ist und sich in dieselben Producte, Tropasäure und Tropin, wie das Atropin spalten lässt. Die Richtigkeit dieser Thatsache habe ich dadurch unzweifelhaft erhärtet, dass ich aus den Spaltungsproducten des Hyoscyamins Atropin regenerirte, wodurch gleichzeitig die Umwandlung des einen Alkaloids in das andere gelungen war.

Die Frage nach der Art der Isomerie der beiden Alkaloide habe ich damals nicht discutirt, weil ich dazu noch einige Versuche für nöthig hielt. Ich hatte mir aber die Vorstellung gebildet, dass die beiden Basen physikalisch isomer sein müssten und zwar in ganz ähnlicher Art wie Traubensäure und Linksweinsäure. Desshalb hielt ich auch die schwache Linksdrehung, die ich stets beim Atropin

beobachtet habe ¹⁾, durch eine Verunreinigung mit Hyoscyamin hervorgerufen.

Von dieser Vorstellung ausgehend, habe ich vor 4 Jahren durch meinen damaligen Assistenten Dr. Angelbis versuchen lassen, ob es nicht möglich sei durch Pilze (*Penicillium* etc.) Atropin in eine optisch-wirksame Base zu verwandeln. Diese Versuche blieben erfolglos und obgleich sie nicht sehr gründlich durchgeführt waren, habe ich sie doch nach Abgang von Dr. Angelbis nicht wieder aufnehmen lassen. Erst vor 2 Jahren, als es mir gelungen war, das inactive Propylpiperidin in seine activen Isomeren zu spalten, musste ich dieser Versuche wieder gedenken und nahm sie von Neuem auf, indem ich jetzt, ähnlich wie bei dem Propylpiperidin die Spaltung bei den Salzen herbeizuführen dachte.

Ich verwandelte möglichst reines Atropin zunächst in Jodcadmiumdoppelsalz ²⁾, das erst harzig ausfiel, aber alsbald krystallinisch wurde. Das Salz, das soviel mir bekannt, bisher nicht beschrieben wurde, ist in Wasser so gut wie unlöslich und wurde deshalb aus Alkohol zweimal umkrystallisirt, wodurch es in hübschen Nadeln erhalten wird. Die daraus dargestellte Base zeigte in 20procentiger alkohol. Lösung eine Linksdrehung von etwa 30', also nicht viel mehr als ich früher bei reinem Atropin gefunden hatte.

Ich dachte daher durch das Goldsalz bessere Resultate zu erzielen, indem ich dieses wiederholt umkrystallisirte und wirklich zeigte sich, dass der Schmelzpunkt desselben beim Umkrystallisiren in die Höhe ging. Während dies bei Anwendung kleiner Mengen schon alsbald zu bemerken war, veränderte sich der Schmelzpunkt bei Anwendung grösserer Quantitäten höchst langsam und ich musste sehr häufig umkrystallisiren bis der Schmelzpunkt auf 153—157° gestiegen war. (Schmelzpunkt des Hyoscyamingolds liegt bei 159—160°.) Da schliesslich nur wenig Goldsalz erhalten worden war, so konnte die daraus dargestellte Base nur in sehr verdünnter Lösung auf ihr optisches Verhalten geprüft werden, wobei sich eine schwache aber deutliche Linksdrehung zu erkennen gab.

Zunächst glaubte ich aus diesem Versuch den Schluss ziehen zu dürfen, dass es mir gelungen war, Atropin in Hyoscyamin zu verwandeln. Bei näherer Ueberlegung aber musste ich zugeben, dass dieser Schluss nicht bündig sei. Denn da ich in jedem Atropin einen geringen Hyoscyamingehalt annahm (s. o.), so war es viel wahrscheinlicher, dass es mir nur gelungen war, dieses schon vorhanden-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 232.

²⁾ Damals glaubte ich noch, dass auch durch Jodcadmiumsalze eine Spaltung des Propylpiperidins erreicht würde, was ich später als irrthümlich erkannte (vergl. Ann. Chem. Pharm. 247, 65).

gewesene Hyoscyamin aus dem Atropin zu isoliren. Ich gab deshalb auch diese Versuche wieder auf.

Nun hat vor einigen Monaten Will gefunden¹⁾, dass Hyoscyamin sowohl beim Schmelzen²⁾ wie auch durch verdünnte Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur in Atropin verwandelt wird, und er glaubt in Folge dessen Atropin und Hyoscyamin als desmotrope Verbindungen auffassen zu sollen.

Dem liegt offenbar ein Missverständniss zu Grunde.

Ein Körper wird tautomer (desmotrop) genannt, wenn er sich chemischen Agentien gegenüber so eigenthümlich verhält, dass zwei Strukturformeln für ihn möglich sind, oder kurz gesagt, bei der Tautomerie haben wir, wenigstens im Allgemeinen, einen Körper und zwei Formeln.

Im vorliegenden Fall aber haben wir zwei Körper, Atropin und Hyoscyamin und nur eine Formel, wenigstens ist bis jetzt kein chemischer Unterschied zwischen beiden Verbindungen aufgefunden.

Ich hätte schon damals auf diesen Irrthum aufmerksam gemacht, wenn ich nicht gern meine entgegenstehende Meinung über die Beziehung zwischen Atropin und Hyoscyamin durch Versuche gestützt hätte. So nahm ich denn und zwar gemeinschaftlich mit stud. Oelschlägel die Untersuchung über die Umwandlung von Atropin und Hyoscyamin wieder auf, und zwar beabsichtigte ich jetzt einfache Salze, wie das schwefelsaure und das bromwasserstoffsäure Atropin durch Umkrystallisiren bei verschiedenen Temperaturen in die vorausgesetzten + und - Hyoscyamine zu spalten.³⁾

Allein so weit wir diese Versuche auch variirten, sie blieben erfolglos.

Nun ist im letzten Heft dieser Berichte S. 2777 eine neue Arbeit über die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin von Will und Bredig erschienen, die sich allerdings hauptsächlich die Aufgabe stellt, die Affinitätscoefficienten der Basen mittelst dieser Reaction zu bestimmen, bei welcher Gelegenheit aber auch mit grosser Bestimm-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1720.

²⁾ Vergl. auch E. Schmitt, *ibid.* XXI, 1829.

³⁾ Nähere Angaben über das bromwasserstoffsäure Salz, das noch nicht beschrieben ist, erfolgen vielleicht später. Es ist übrigens in reinem krystallisirten Zustand von E. Merck, Darmstadt, zu beziehen. Dasselbe gilt von dem salzsauren, dem bromwasserstoffsäuren und schwefelsäuren Hyoscyamin, die Will als neu beschreibt. — Bei dieser Gelegenheit will ich auch hervorheben, dass ich über die Atropinbildung aus Tropin und Tropasäure eine ganz bestimmte Ansicht ausgesprochen und bewiesen zu haben glaube, während Will (S. 1720) angiebt, man wisse darüber noch nichts.

heit angegeben und der Nachweis versucht wird, dass reines Atropin eine schwache Linksdrehung zeige.¹⁾

Dadurch würden die oben besprochenen Versuche über die Abscheidung von Hyoscyamin aus Atropin eine neue Bedeutung erhalten. Jetzt dürften sie als eine Umwandlung von Atropin in Hyoscyamin angesehen werden. Freilich kann dann nicht mehr das Atropin als die der Traubensäure entsprechende Paraverbindung, aus gleichen Mengen von + und — Hyoscyamin entstanden, angesehen werden, da es sonst inactiv sein müsste. Allein es konnte nun für dasselbe eine andre Auffassung geltend gemacht werden, die sich auch aus der oben entwickelten Vorstellung ableitet.

Nach meinen Untersuchungen über die Constitution der Tropasäure (gemeinschaftlich mit Rügheimer) und des Tropins besitzt sowohl die erstere ein asymmetrisches Kohlenstoffatom als auch das letztere. Das Tropin leitet sich ja von dem α -Aethylpiperidin ab, in welchem ich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom erwiesen habe und dasselbe wird wohl auch von dem Tropin angenommen werden dürfen. Das Atropin stellt dann unter der Voraussetzung, dass es wirklich activ ist, diejenige Modification dar, bei welcher die durch die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome bewirkten Drehungen der Polarisationssebene soweit als möglich aufgehoben sind. Eine vollständige Inactivität kann hier nicht wie bei der inactiven Weinsäure eintreten, da die zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome keine gleiche Bedeutung haben.

Bei dem Hyoscyamin dagegen addiren sich die beiden, den zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen zugehörigen Drehungen.

Was nun die oben erwähnte Umwandlung des Hyoscyamins in Atropin betrifft, so hielt ich die von mir gefundenen Thatsachen für so wichtig, dass ich sie nochmals wiederholte. Dabei habe ich zunächst gefunden, dass sie richtig sind, dass aber stets, selbst bei Anwendung grösserer Mengen Goldsalz nur sehr wenig Hyoscyamingold entsteht. So musste ich 20 g Atropingoldsalz 14 mal umkrystallisiren, um nur etwa 1 g des Hyoscyamingolds zu erhalten. Nach 5 maliger Krystallisation hatte sich der Schmelzpunkt noch nicht merklich geändert, während das schliesslich gewonnene Goldsalz sowohl den lebhaften Glanz als auch nahezu den Schmelzpunkt (154—158°) des Hyoscyaminsalzes zeigte. Die daraus dargestellte Base ward aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schied sich dabei ölig ab, erstarrte aber momentan beim Einwerfen einer Spur krystallisirten Hyoscyamins zu hübschen Nadeln.

¹⁾ In der Arbeit wird auch die Thatsache, dass Atropingold beim Umkrystallisiren seinen Schmelzpunkt bis auf 153° erhöht, die ich oben schon besprochen habe, erwähnt.

Sie schmolz bei 110° , also etwas höher als ich früher angegeben habe und zeigte in 2.5 procentiger alkoholischer Lösung eine Drehung von $-0^{\circ} 26.5'$. Die daraus berechnete spezifische Drehung stimmt ziemlich genau mit den Angaben von Will, doch lege ich darauf wenig Werth, da hier offenbar die Versuchsfehler zu gross werden.

Ich habe dann den Versuch nochmals wiederholt, um grössere Mengen Hyoscyamin zu erhalten. Das jetzt zur Verwendung gekommene Atropin war aus reinstem Handelsproduct durch mehrfaches Umkrystallisiren gewonnen. Es schmolz, meinen früheren Bestimmungen entsprechend, bei 114° . Das daraus dargestellte Goldsalz ward wieder 14 mal umkrystallisirt, doch war dabei eine Aenderung absolut nicht zu bemerken und das zuletzt bleibende Salz, das noch etwa 1 g wog, war noch vollständig glanzlos und schmolz etwa bei 140° . Als ich nun dieses Atropin auf sein Drehungsvermögen untersuchte, zeigte es selbst in etwa 18 procentiger Lösung keine Activität.

Dadurch war also wieder meine ursprüngliche Ansicht bestätigt, dass das Atropin inactiv ist und dass die Gewinnung von Hyoscyamin aus demselben nicht auf einer Umwandlung der einen Base in die andere beruht, sondern nur eine Abscheidung vorher schon vorhandener Base ist.

Freich war die allgemeine Richtigkeit dieser Ansicht noch zu beweisen, denn es war immerhin möglich, dass verschiedene Atropine, active und inactive, existirten und es konnte z. B. das durch Basen aus Hyoscyamin entstehende Atropin ein schwach linksdrehendes sein, wie es Will und Bredig annehmen.

Diese glauben allerdings die Activität des Atropins, ja selbst die Grösse des Drehungswinkels mit voller Sicherheit ermittelt zu haben. Sie begehen aber dabei den Irrthum zu behaupten, dass schon in endlicher Zeit die Verwandlung des Hyoscyamins in Atropin durch Basen eine vollständige sein müsse, während doch, wie sich schon aus der Form der Gleichung und der Curve ergibt, dieser Zustand erst in unendlicher Zeit eintritt. Wenn nun auch die Hauptreaction nach etwa 2 Stunden verlaufen ist, so war doch jedenfalls kein Grund, den nach 3—4 Stunden beobachteten Drehungswinkel als dem reinen Atropin zukommend anzunehmen, da Will und Bredig wiederholt noch weitere Abnahmen desselben beobachtet haben, die fast bis auf die Hälfte des von ihnen benutzten Endwerths herabgehen.

Stillschweigend setzen sie vielleicht voraus, dass diese weiteren Abnahmen des Drehungswinkels durch die Nebenreaction, d. h. die Spaltung in Tropin und Tropasäure, veranlasst werde. Dies ist aber nicht wahrscheinlich und jedenfalls unbewiesen, so dass vorläufig die Angaben von Will und Bredig über die Grösse des Drehungsvermögens des Atropins fast ebenso unsicher erscheinen, wie die früheren

von Schmitt¹⁾, der für chemisch reines Atropin ein mehr als doppelt so starkes Drehungsvermögen annahm.

Nach meiner Ansicht also war es noch zu beweisen, ob wirklich das durch Basen entstehende schwach linksdrehende Atropin ein chemisch einheitlicher Körper war oder nicht, d. h. ob seine Activität durch Umkrystallisiren verändert wird oder ob sie constant bleibt.

Zu diesem Zweck wurde Atropin in etwa 8procentiger alkoholischer Lösung mit wenigen Tropfen verdünnter Natronlauge 2 Stunden stehen gelassen. Die Lösung zeigte dann im Decimeterrohr noch eine Linksdrehung von 30'. Die aus der Lösung gewonnenen Krystalle gaben nach einmaliger Krystallisation eine gut aussehende Base, die in 14procentiger Lösung eine Linksdrehung von 22' zeigte, als sie noch zweimal umkrystallisirt worden war, erhielt ich in 14procentiger Lösung eine Drehung von -11'. Daraus geht klar hervor, dass das Drehungsvermögen nicht constant bleibt, sondern beim Umkrystallisiren wesentlich abnimmt. Da aber selbst der in letzter Linie beobachtete Drehungswinkel zu einem Drehungsvermögen (etwa 1° 40') führt, das nicht wesentlich unter dem von Will und Bredig adoptirten liegt, so schien mir doch noch ein weiterer Versuch nöthig, um die Unhaltbarkeit der Ansicht jener Forscher über die Activität des Atropins darzuthun.

Es wurde daher jetzt eine etwa 6procentige alkoholische Atropinlösung mit wenig Natron zunächst 5 Stunden stehen gelassen, wo sich ein Drehungswinkel von -30' zeigte, nach weiteren 19 Stunden war der beobachtete Drehungswinkel nur noch -10'. Das daraus dargestellte Alkaloid wurde zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und zeigte dann in 12.7procentiger Lösung gar keine optische Activität mehr.

So komme ich denn, übereinstimmend mit meinen früheren Ansichten, zu dem Schluss, dass das Atropin eine inactive Base ist, die sich zum Hyoscyamin verhält wie Traubensäure zu Linksweinsäure, dass die von mir mehrfach vermuthete Umwandlung von Atropin in Hyoscyamin noch nicht ausgeführt ist, sondern alle diese Beobachtungen auf der Unreinheit des angewandten Atropins beruhen, dass diese Umwandlung aber möglich sein muss und ich mich mit weiteren Versuchen in dieser Richtung beschäftige.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 208, 208.

564. F. Bachér: Ueber Methylstilbazol und seine Reductionsproducte.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Kiel.)

[Eingegangen am 1. November.]

Kürzlich sind von Ladenburg¹⁾ in einem von Erkner in den Handel kommenden Lutidin drei Basen nachgewiesen worden: das α - γ -Lutidin, das β - und γ -Picolin. Das α - γ -Lutidin wurde durch eine Analyse, den Siedepunkt und durch den Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes charakterisirt. Das β -Picolin wurde durch die bei der Oxydation des Rohproductes entstandene Nicotinsäure nachgewiesen. Das γ -Picolin endlich wurde mittelst des Platinsalzes von den erstgenannten Basen getrennt und näher untersucht.

Beim Arbeiten in grösseren Mengen zeigte es sich, dass dieses Rohmaterial zur Darstellung von α - γ -Dimethylpyridin in verhältnissmässig einfacher Weise nutzbar gemacht werden kann.

Zu diesem Zwecke wurden 500 g käufliches Lutidin in einem mit 4 Kugeln versehenen Destillationskolben²⁾ einer 12 fachen Fractionirung unterworfen und folgende Fractionen besonders aufgefangen: 142—147°, 147—150°, 150—152°, 152—156° und 156—158°.

Nun zeigte es sich, dass sich namentlich in zwei Fractionen grössere Mengen Base angesammelt hatten. Die Fraction 142—147° enthielt 115 g Base und die Fraction 156—158° 150 g Base. Während die erste Fraction als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von β - und γ -Picolin dienen kann, durfte ich die letztere als α - γ -Lutidin betrachten.

Zum Nachweis, dass wirklich α - γ -Lutidin vorlag, wurde das Quecksilbersalz der Base dargestellt. Es fiel in der Kälte und erst bei einem grossen Ueberschuss von Quecksilberchlorid flockig aus. Durch Umrühren wird das Ausfallen beschleunigt. Der Niederschlag hatte keinen guten Schmelzpunkt. Als jedoch nach der von Ladenburg gegebenen Vorschrift gearbeitet wurde, schied sich das Salz in schönen seideglänzenden Nadeln ab, welche bei 125° schmolzen. Es sei hier erwähnt, dass das Quecksilbersalz nur in einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid schwer löslich ist, sich dagegen leicht in heissem und auch nicht schwer in kaltem Wasser löst.

Das Pikrat schmolz bei 168°. Angegeben ist der Schmelzpunkt zu 169°.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 285.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 3.

Ein Theil des Lutidins wurde mittelst des Quecksilbersalzes rein dargestellt und sott über festem Kali getrocknet constant bei $155\frac{1}{2}^{\circ}$ (uncorr.) bei einem Druck von 751 mm. Die so gereinigte Base fand zur Oxydation später Verwendung.

Methylstilbazol.

Während sich das Picolin mit einer Reihe von Aldehyden unter Austritt von Wasser vereinigt, sind ähnliche Versuche bei den höheren Homologen des Pyridins bisher nicht ausgeführt worden. Ich habe nun Benzaldehyd auf α - γ -Lutidin einwirken lassen und eine Base erhalten, welche nach dem Vorgange Baurath's¹⁾ als ein Methylstilbazol aufzufassen ist. Doch konnte aus später zu ersiehenden Gründen nicht bestimmt entschieden werden, ob die neue Verbindung das α -Methyl- γ -Stilbazol oder das γ -Methyl- α -Stilbazol darstellte. Wahrscheinlich entsteht die letztere Base, da bisher Verbindungen mit Aldehyden nur in der α -Stellung bekannt sind.

Als Ausgangsmaterial wurde direct die Fraction $156-158^{\circ}$ benutzt. Eine Entfernung der Kohlenwasserstoffe, welche dem Lutidin noch beigemischt sind, ist unnöthig, da dieselben die Reaction nicht beeinträchtigen.

Als ein Dimethylpyridin vermag das α - γ -Lutidin sich unter Austritt von Wasser mit einem oder 2 Molekülen Benzaldehyd zu vereinen. Je 5 g Base wurden mit 5 und 10 g, entsprechend 1 und 2 Molekülen Benzaldehyd, unter Zusatz wenig frisch geschmolzenen Chlorzinks 7 Stunden auf 225° im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. In beiden Fällen war Reaction eingetreten.

Die mit 2 Molekülen Benzaldehyd erhitzte Base stellte eine in braunem Harze eingebettete Krystallmasse dar. Das Reactionsproduct schien aber keine basischen Eigenschaften zu besitzen, vielmehr sich bei Zusatz von Salzsäure unter Austritt von Benzaldehyd zu zerlegen. Da sich so grosse Schwierigkeiten zeigten, einen reinen Körper zu erhalten, wurde von einer weiteren Verarbeitung in diesem Sinne abgesehen und nur die Einwirkung von 1 Molekül Benzaldehyd auf 1 Molekül Lutidin weiter verfolgt.

Das Reactionsproduct stellte ein dickflüssiges braunes Oel dar, auf welchem eine klare Flüssigkeit, wahrscheinlich das abgeschiedene Wasser, schwamm. Späterhin wurde nur auf 215° erhitzt, um die Bildung von Kohlenwasserstoffen möglichst einzuschränken. Zur weiteren Verarbeitung gelangten immer je 6 Röhren, die das Reactionsproduct von 30 g Lutidin mit ebenso viel Benzaldehyd enthielten. Der Röhreninhalt wurde mit etwas Alkohol in einen Rundkolben gebracht und stark mit Salzsäure angesäuert. Alsdann wurde so lange

¹⁾ Diese Berichte XXI, 818.

mit Wasserdämpfen destillirt, bis der überschüssige Benzaldehyd und die Kohlenwasserstoffe sämmtlich übergetrieben waren. Nach dem Erkalten wurde die etwas gelb gefärbte Flüssigkeit vom Bodensatz abfiltrirt und durch Natronlauge stark alkalisch gemacht. Es schied sich ein braun gefärbtes Oel an der Oberfläche aus, welches zur weiteren Reinigung mit überhitzten Dämpfen destillirt wurde. Das zunächst übergehende unveränderte α - γ -Lutidin wurde für sich aufgefangen und die Vorlage, sobald die Flüssigkeit sich zu trüben begann, gewechselt. Es ging jetzt ein im Wasser äusserst fein vertheiltes Oel über, welches sich allmählich, zumal beim Umschütteln, am Boden des Gefässes sammelte. Die Base geht selbst mit überhitzten Wasserdämpfen sehr schwer über, so dass nach einer 6 stündigen Destillation immer noch eine Oelschicht im Destillationskolben auf der alkalischen Flüssigkeit schwamm. Da jedoch ein Versuch, die Base durch das Pikrat oder Ferrocyanat zu reinigen, fehl schlug, so blieb nichts übrig, als zur ersten Methode der Reinigung durch Destillation mit überhitzten Wasserdämpfen zurückzukehren.

Eine Zeitdauer von 10 Stunden genügt die aus 6 Röhren gewonnene Base überzutreiben. Dieselbe wurde dem Wasser durch Aether entzogen, die ätherische Lösung über Kali getrocknet und der Aether abdestillirt. Die zurückbleibende Base stellte ein dickflüssiges gelbes Oel dar, welches aus einer Retorte destillirt nicht ohne Zersetzung bei $321-326^{\circ}$ sott.

Auf diese Weise wurden aus 130 g Lutidin 30 g Methylstilbazol gewonnen, während 30 g Lutidin zurückerhalten wurden. Die Ausbeute beträgt also 30 pCt. von der Menge des angewendeten Lutidins oder 15.4 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Die Base war noch nicht völlig rein, sondern schied beim Lösen in Salzsäure feste kleine Theilchen aus, welche durch Aether entfernt wurden. Der Siedepunkt der gereinigten Base hatte sich nicht verändert. Die Analysen gaben folgende Zahlen;

	Ber. für $C_{14}H_{13}N$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	86.15	85.56	86.37	— pCt.
H	6.66	6.96	7.06	— „
N	7.18	—	—	7.67 „

Bei der zweiten Analyse wurde das Substanzröhrchen im Verbrennungrohr zertrümmert, weil sich bei der ersten Analyse die inneren Wände des Gefässes mit einer dünnen Schicht Russ bedeckt hatten.

Das Methylstilbazol ist ein gelbes dickflüssiges Oel von schwachem Geruch, starkem Lichtbrechungsvermögen und bedeutendem Ausdehnungscoefficienten. Die Base ist in Wasser so gut wie unlöslich,

leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Auf rothes Lackmuspapier wirkt sie nicht ein. Sie erstarrt noch nicht bei -20° , wird jedoch allmählich so zähflüssig, dass man das Gefäss umkehren kann. Diese Eigenschaft ist um so merkwürdiger, als das α -Stilbazol eine feste Base ist, welche bei 91° schmilzt.

Das Methylstilbazol ist schwerer als Wasser. Sein specifisches Gewicht bei 0° bezogen auf Wasser von 4° beträgt 1.0717.

Das Chlor- und Bromhydrat ist nicht krystallisirt zu erhalten. Dagegen existirt ein Jodhydrat. Löst man die Base in wenig rauchender Jodwasserstoffsäure, wobei starke Erwärmung eintritt, so scheidet sich beim Erkalten und namentlich beim Zusatz von Alkohol-Aether das Jodhydrat in kleinen, gelben, mikroskopischen Nadeln aus. Dieselben können aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so gelbe, glänzende, stark lichtbrechende Nadeln, die bei $210-211^{\circ}$ schmelzen. Nebenher wird leicht ein Perjodid erhalten.

Das Perjodid wird aus der salzsauren Lösung der Base durch Jodjodkalium gefällt und bildet einen braunschwarzen krystallinischen Niederschlag, der in Wasser unlöslich, sich dagegen leicht in Alkohol löst. Schöne Krystalle wurden nicht erhalten.

Das Pikrat fällt als ein selbst in heissem salzsäurehaltigem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus. Bei Gegenwart von Alkohol ist das Salz leichter löslich und krystallisirt aus der heiss bereiteten Lösung in kleinen, gelben, mikroskopischen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt liegt nach vorhergehender Sinterung bei $192-193^{\circ}$. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgenden Werth:

Berechnet		Gefunden
für $C_{14}H_{13}NC_6H_5(NO_2)_3OH$		
N	13.21	13.38 pCt.

Mit viel Quecksilberchlorid giebt das Methylstilbazol in salzsaurer Lösung in der Kälte einen flockigen Niederschlag. Aus heiss bereiteten Lösungen scheidet sich das Salz in zarten, sich filzartig zusammenballenden Nadeln aus, die einen grossen Theil der Flüssigkeit erfüllen. Es ist in heissem salzsäurehaltigem Wasser leicht löslich, auch nicht schwer in kaltem, fällt jedoch durch Zusatz von Quecksilberchlorid wieder aus. Der Schmelzpunkt ist unbestimmt. Nachdem das Salz schon bei $126-127^{\circ}$ zu einer zähen undurchsichtigen Masse zusammengeschmolzen ist, bildet es bei 145° eine klare Flüssigkeit. Die Analyse gab jedoch befriedigende Resultate.

Berechnet		Gefunden
für $C_{14}H_{13}NHClHgCl_2$		
C	33.43	33.31 pCt.
H	2.79	3.25 >
Hg	39.84	39.71 >

Platinchlorid erzeugt in einer salzsauren Lösung der Base einen amorphen gelben Niederschlag, der selbst in heissem Wasser bei Gegenwart von viel Salzsäure äusserst schwer löslich ist. Durch Zusatz von etwas Alkohol geht jedoch das Salz beim Kochen in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in gelben, sehr voluminösen Nadelchen aus. Dieselben wurden abgesaugt und mit Aetheralkohol ausgewaschen. Der Schmelzpunkt liegt bei 183°, bei 188° trat Gasentwicklung ein.

Die Analyse des lufttrocknen Salzes stimmte auf die Formel $(C_{14}H_{13}NHCl)_2PtCl_4 + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
C	41.12	40.62 pCt.
H	3.67	4.09 »
Pt	23.74	23.42 »

Zur Krystallwasserbestimmung wurde das Platindoppelsalz längere Zeit auf 100° erhitzt. Es verloren 0.2253 g Salz 0.0057 g Wasser. Hieraus berechnet sich ein Verlust von 2.53 pCt., während die Theorie 2.20 pCt. verlangt.

Das Goldsalz fällt in der Kälte ölig aus, erstarrt jedoch allmählich. Versucht man es aus heissem Wasser umzukrystallisiren, so schmilzt es leicht zu einem Oele, welches nur sehr schwer löslich ist, und sich beim Erkalten wieder ölig ausscheidet. Dagegen erhält man es in schönen goldgelben Nadeln, wenn man bei Siedehitze fällt. Mit Wasser ausgewaschen und getrocknet schmilzt das Goldsalz bei 141–142°. Es lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{13}NHClAuCl_3$	Gefunden
C	31.45	31.22 pCt.
H	2.62	2.65 »
Au	36.66	36.52 »

Mit Jodkalium-Jodwismuth gab die salzsaure Lösung der Base einen amorphen harzigen Niederschlag, mit Kaliumcadmiumjodid ein auch bei längerem Stehen nicht erstarrendes Oel. Zinnchlorür erzeugt mit dem salzsauren Salz des Methylstilbazols einen weissen in Wasser schwer löslichen Niederschlag. Aus heissen Lösungen lässt sich das Zinnsalz in kleinen Nadeln erhalten.

Als ungesättigte Verbindung kann das Methylstilbazol 1 Molekül Brom addiren und eine Verbindung von der Formel $C_{14}H_{13}Br_2N$ eingehen. Dieser Körper wurde auf folgende Weise erhalten: Das Methylstilbazol wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und die berechnete Menge Brom in demselben Lösungsmittel gelöst langsam hinzugefügt. Die Reaction verlief ohne Entwicklung von Bromwasserstoff, so dass bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet werden konnte. Nach beendeter Reaction wurde die Flüssigkeit von den gebildeten harzigen Sub-

stanzen abgegossen und der Schwefelkohlenstoff verdampft. Es blieb ein fester, aber noch durch harzige Bestandtheile verunreinigter Körper zurück, welcher durch öfteres Auswaschen mit kaltem Alkohol möglichst von den Beimengungen befreit und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Das so gewonnene Methylstilbazolbromid krystallisirt in kleinen weissen Krystallen, die sich zu warzenartigen Gebilden vereinigen. Allein die Analyse zeigte einen zu grossen Gehalt an Kohlenstoff und erst durch wiederholtes Umkrystallisiren gelang es, ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Auch stieg der Schmelzpunkt, der zuerst bei 123° — 124° lag, beim Umkrystallisiren auf 139 — 140° .

	Ber. für $C_{14}H_{13}NBr_2$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	47.33	48.63	47.97	47.49	— pCt.
H	3.66	4.25	4.46	4.13	— „
Br	45.07	—	—	—	45.11 „

Die Brombestimmung wurde nach Carius durch zweistündiges Erhitzen der Substanz mit Salpetersäure auf 260° im zugeschmolzenen Rohre bei Gegenwart von festem Silbernitrat ausgeführt.

Dihydro-Methylstilbazol.

In ähnlicher Weise wie mit Brom vermag das Methylstilbazol mit Wasserstoff unter Auflösen der Doppelbindung eine additionelle Verbindung einzugehen und eine neue Base, das Dihydro-Methylstilbazol, zu liefern.

Diese Reaction gelang durch Erhitzen des Methylstilbazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure nach folgendem Verfahren: Je $\frac{1}{2}$ g Methylstilbazol wurde mit der 5- bis 6fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten sich in den Röhren 2 Schichten, ein öliges tiefschwarzes Product, das Perjodid der neuen Base und darüber eine gelbgefärbte wässrige Flüssigkeit. Die Röhren enthielten keinen Druck. Die Reaktionsmasse aus 4 Röhren wurde in einem Kolben vereinigt und das Perjodid durch schweflige Säure auf dem Wasserbade zerlegt. Nach beendeter Reaction wurde die Base durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und schied sich auf der Oberfläche als schwach gelb gefärbtes Oel ab. Durch Destillation mit Wasserdämpfen gelang es, das entstandene Dihydromethylstilbazol verhältnissmässig leicht überzutreiben. Mit etwa $\frac{5}{4}$ L Wasser war fast sämmtliche Base überdestillirt. Im Destillationskolben schwammen noch einige Oeltropfen, die aber wahrscheinlich unverändertes Methylstilbazol darstellten. Da letztere Base nur mit überhitzten Dämpfen übergeht, so hat man in der einfachen Destillation mit Wasserdämpfen ein gutes Mittel, beide Basen zu trennen.

Die neue Base ist schwerer als Wasser und sammelt sich daher am Boden des Gefäßes an. Dieselbe wurde durch Aether aufgenommen und in dieser Lösung über Kali getrocknet. Alsdann wurde der Aether abgedampft und die Base aus einer kleinen Retorte destillirt. Sie ging ohne Zersetzung wasserhell über und sott bei 290—295°.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{14}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden
C	85.28	84.95 pCt.
H	7.62	8.10 „
N	7.11	7.41 „

Das Dihydro-Methylstilbazol besitzt einen schwachen, aber angenehmen Geruch und ist bedeutend leichtflüssiger als das Methylstilbazol. Auf Lakmus reagirt es nicht. Das specifische Gewicht bei 0° bezogen auf Wasser von 4° beträgt 1.0283.

Die Salze sind mit Ausnahme des Pikrates noch schwieriger krystallisirt zu erhalten wie diejenigen der Ausgangsbase.

Brom-Jod- und Chlorhydrat wurde nicht krystallisirt erhalten. Auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure bildeten die Salze einen zähen Syrup, der nicht zur Krystallisation neigte. Das Jodcadmiumsalz, das Perjodid und Goldsalz fallen ölig aus und erstarren auch nach längerer Zeit nicht.

Am leichtesten darzustellen ist das Pikrat. Es fällt sofort beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit einer verdünnten Lösung von Pikrinsäure. Fällt man bei Siedehitze, so scheidet sich das Pikrat beim Erkalten in glänzenden kleinen citronengelben Nadeln aus. Es ist in heissem Alkohol leicht löslich, dagegen schwer in Aether. Der Schmelzpunkt wurde bei 154—156° gefunden. Dem Pikrat kommt die Formel $C_{14}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ zu.

	Berechnet	Gefunden
N	13.15	13.35 pCt.

Das Platiudoppelsalz fällt als ein amorpher, harziger, schwerer Niederschlag, der sich sehr schwer in Wasser löst, leichter bei Zusatz von Alkohol. Aus der heissen Lösung scheidet es sich zunächst als Oel ab, welches jedoch bald zu kleinen Nadeln erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren erhält man ein reines Salz, welches bei 168° unter Zersetzung schmilzt. Eine Platinbestimmung gab folgendes Resultat:

	Berechnet	Gefunden
für $(C_{14}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$		
Pt	24.19	24.18 pCt.

Versetzt man eine stark salzsaure Lösung des Dihydromethylstilbazols mit Quecksilberchlorid, sei es in der Kälte, sei es in der Wärme, so scheidet sich das Quecksilbersalz ölig aus, erstarrt jedoch bald zu einer Krystallmasse. Das Salz wurde abgesaugt und aus

heissem salzsäurehaltigem Wasser, in dem es leicht löslich ist, zwei Mal umkrystallisirt. So erhält man grosse, schöne, seideglänzende Nadeln, die schon bei 93—95° schmelzen.

Das Salz enthält, wie sich aus der Analyse und einer Quecksilberbestimmung ergab, 1 Molekül Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{14}H_{15}N \cdot HClHgCl_2 + H_2O$		
C	32.18	32.52 pCt.
H	3.45	3.74 »
Hg	38.31	38.15 »

Methylstilbazolin.

Unterwirft man das Methylstilbazol der Reduction nach der Ladenburg'schen Methode, so werden 8 Wasserstoffe addirt und man erhält das Methylstilbazolin $C_{14}H_{21}N$, welches als die dem Dihydromethylstilbazol zugehörige Piperidinbase aufzufassen ist.

Je 5 g Methylstilbazol wurden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in etwa der zehnfachen Menge absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Dann wurden 16 g zerschnittenes und unter Aether aufbewahrtes Natrium in der Weise eingetragen, dass die Flüssigkeit stets im Sieden erhalten wurde und eine lebhafte Wasserstoffentwicklung stattfand.

Sobald die Reaction träge wurde oder sich Natriumalkoholat bildete, wurde von neuem Alkohol hinzugefügt. Die Reaction nahm einen guten Verlauf; es trat nur wenig Ammoniak auf, auch blieb die Flüssigkeit klar und farblos.

Nach vollständiger Zersetzung des Natriums lässt man erkalten und fügt etwa das gleiche Volumen Wasser zu. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die Base, die als Oel auf der Flüssigkeit schwamm, mit Wasserdämpfen überdestillirt, mit denen sie sehr leicht flüchtig ist, so dass sich das Methylstilbazolin sehr leicht von etwa unverändert gebliebenem Methylstilbazol trennen lässt. Die überdestillirte Base war leichter als Wasser und reagirte auf rothes Lakmuspapier stark alkalisch. Aus dem wässrigen Destillat wurde die Base durch Aether aufgenommen und demselben durch Salzsäure wieder entzogen, um sie von etwaigen Kohlenwasserstoffen zu trennen. Durch Kali wieder abgeschieden, wurde sie mit Aether ausgeschüttelt und in dieser Lösung getrocknet.

Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches aus einer kleinen Retorte destillirt bei 286—291° sott.

Derselben Regelmässigkeit, die man bei den Siedepunkten sowohl des α -Allylpyridins als auch des α -Stilbazols und ihrer zugehörigen Reductionsproducte findet, begegnet man auch hier. Die Siedepunkte

der Dihydrobase und des Methylstilbazolins liegen nahe zusammen, doch so, dass die Piperidinbase den niedrigeren Siedepunkt besitzt. Bedeutend höher siedet die ungesättigte Verbindung, das Methylstilbazol.

Das Methylstilbazolin ist eine starke Base, welche Lakmus bei Gegenwart von Wasser bläut. In Wasser ist sie nur wenig löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Ursprünglich farblos färbt sie sich mit der Zeit gelb. Der Geruch ist schwach und unangenehm, erinnert aber wenig an Piperidin. Als secundäre Base vermag das Methylstilbazolin mit salpetriger Säure ein Nitrosamin zu liefern. Man erhält dasselbe durch Eintragen von Natriumnitrit in die schwach salzsaure Lösung der Base und Erwärmen auf dem Wasserbad.

Die Nitrosoverbindung scheidet sich alsdann als ein in Wasser unlösliches gelbes Oel an der Oberfläche aus.

Die Analysen des Methylstilbazolins führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet für $C_{14}H_{21}N$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	82.75	83.09	82.96	—	— pCt.
H	10.34	10.97	10.78	—	— „
N	6.89	—	—	7.48	7.31 „

Das spezifische Gewicht bei 0° bezogen auf Wasser von 4° beträgt 0.9776.

Das Molecularvolumen des Methylstilbazolins berechnet sich daraus zu 207.7; das des Dihydromethylstilbazols beträgt 191.5. Da letztere Base um 6 Wasserstoffatome ärmer ist, so entspricht einer Differenz von H_2 ein Unterschied der Molecularvolumen von 5.4. Diese Zahl entspricht also annähernd dem von Horstmann¹⁾ und Ladenburg²⁾ bei einer Reihe von Körpern gefundenen Werte von 5.0—6.0.

Was nun die Salze des Methylstilbazolins betrifft, so ist es mir nicht gelungen, auch nur ein einziges in krystallisirtem Zustand zu erhalten. Das Goldsalz, Pikrat und Quecksilbersalz fielen als Oele und erstarrten nicht. Das Platindoppelsalz fiel zwar als ein schwerer harziger Niederschlag aus, doch schied sich das Salz aus heisser Lösung wieder als Oel ab, welches ohne Krystallbildung erstarrte.

Auch das Chlorhydrat, welches bei Piperidinbasen meist gut zu erhalten ist, wurde nicht krystallisirt erhalten. Nach dem Eindampfen der salzsauren Lösung, sowie bei wochenlangem Stehen über Schwefelsäure stellte das Salz einen zähen durchsichtigen Syrup dar, der zu keiner Krystallisation neigte. Auch nach dem Lösen des Salzes in Benzol schied sich das Salz auf Zusatz von Ligroin ölig aus. Schliess-

¹⁾ Diese Berichte XX, 776.

²⁾ Diese Berichte XXI, 288.

lich leitete ich trocknes Salzsäuregas in eine trockne alkoholfreie ätherische Lösung der Base, doch setzte sich auch hier das Salz in Oeltropfen an den Wänden des Gefässes ab.

Eine Entscheidung der Frage, ob bei der Einwirkung des Benzaldehyds auf $\alpha\gamma$ -Lutidin die Methylgruppe der α - oder der γ -Stellung in Reaction tritt, konnte gegeben werden, wenn es gelang das Methylstilbazolin durch Oxydation in Benzoësäure und Methylpyridincarbonsäure zu spalten. Da nun aber bis jetzt nur die α -Methyl- γ -carbonsäure bekannt ist, so musste daran liegen die γ -Methyl- α -carbonsäure darzustellen. Sie liess sich vielleicht durch Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins gewinnen.

Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins.

Die Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins durch übermangansaures Kali zu $\alpha\gamma$ -Pyridindicarbonsäure wurde bereits von Ladenburg und Roth ¹⁾ ausgeführt. Sie erhielten eine Säure, welche sich identisch erwies mit der Lutidinsäure von Weidel und Hertzog ²⁾ sowie mit der Pyridindicarbonsäure, welche Böttinger ³⁾ durch Oxydation der beim Erhitzen der Uvitoninsäure erhaltenen Picolincarbonsäure gewonnen hat. Eine theilweise Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins, welche entweder zu einer α -Methylisonicotinsäure oder zu einer γ -Methylpicolinsäure führen musste, war bis dahin nicht versucht worden. Die α -Methyl- γ -pyridincarbonsäure ist zwar bekannt und wurde von Böttinger ³⁾ durch Erhitzen der Uvitoninsäure auf 274° erhalten und näher beschrieben. Zu einem gleichen Resultat gelangte S. Altar ⁴⁾, welcher durch Oxydation von symmetrischem Collidin oder Parvolin ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 : \text{C}_2\text{H}_5 = \alpha : \alpha_1 : \gamma$) eine Picolindicarbonsäure erhielt, die mit der Uvitoninsäure identisch war. Die γ -Methylpicolinsäure dagegen ist nicht bekannt und dürfte von einigem Interesse sein, da sie zur Darstellung von reinem γ -Picolin dienen kann.

Zur Darstellung der Methylpyridincarbonsäure wurden zunächst 5 g gereinigtes Lutidin mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in 1½procentiger Lösung oxydirt. Die Oxydation wurde zuerst in der Kälte ausgeführt, nach einigen Tagen aber durch Erwärmen beschleunigt. Die weitere Verarbeitung geschah in der üblichen Weise. Die neutrale Lösung des Kaliumsalzes wurde alsdann in der Wärme durch Kupferacetat gefällt. Es schlug sich ein verhältnissmässig geringer amorpher himmelblauer Niederschlag zu Boden und nach

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 914.

²⁾ Monatsb. für Chem. I, 1.

³⁾ Diese Berichte XIV, 68.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, 182.

längerem Stehen setzten sich einige blaue Krystalle ab. Das Kupfersalz wurde gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Eindampfen der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit hinterblieb die Säure als ein in Wasser äusserst leicht lösliches Pulver. Aus heissem Alkohol, in dem sie mässig schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde sie in kleinen glänzenden Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da sie bei ca. 260° anfang zu verkohlen. Mit Eisenoxydulsalzen gab sie keine Farbenreaction. Beim Erhitzen mit Kalk war der Geruch von Picolin deutlich wahrzunehmen.

Die erhaltene Säure genügte gerade für eine Analyse. Dieselbe ergab, dass in der That eine Methylpyridincarbonensäure vorlag, wie folgende Zahlen ergeben:

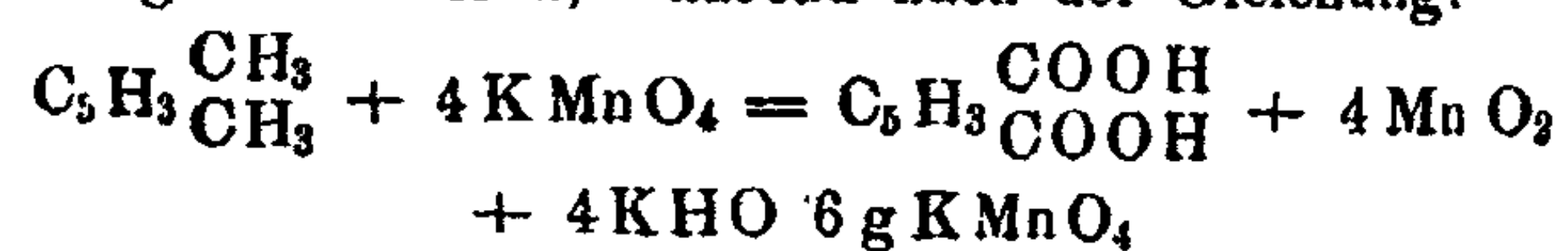
Ber. für $C_5H_3NCH_3COOH$		Gefunden
C	61.31	61.81 pCt.
H	5.11	5.47 »

Die äusserst schlechte Ausbeute liess es wahrscheinlich erscheinen, dass durch Kupferacetat die Säure nicht vollständig gefällt war. Und in der That liess sich aus dem Filtrat nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff durch Silbernitrat ein Silbersalz erhalten.

Es schien also gerathen, bei einer Wiederholung des Versuches zur Gewinnung der Säure gleich das Silbersalz anzuwenden. Zu diesem Zwecke wurden abermals in 4 Kolben je 3 g Lutidin in der angegebenen Weise oxydirt. Die Temperatur wurde während 10 Tage auf etwa 35° gehalten und die Oxydation schliesslich durch Erwärmen auf 60° beendet. Bei der weiteren Verarbeitung wurde diesmal mit Salpetersäure neutralisirt. Nach dem Einengen der Flüssigkeit wurde die Säure durch Silbernitrat gefällt, das Salz gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Es wurden so ca. 3 g Säure erhalten. Dieselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und schied sich beim Erkalten in glänzenden kleinen Blättchen aus. Nach weiterem Eindampfen der Mutterlauge wurde die Säure als mattes weisses krystallinisches Pulver erhalten. Sowohl dieses wie auch die glänzenden Blättchen schmolzen bei 227°. So lag denn die Vermuthung nahe, dass anstatt der Methylcarbonensäure die Lutidinsäure entstanden war. Und in der That gab eine Analyse zwar keine auf die Dicarbonsäure genau stimmende Zahlen, zeigte aber immerhin, dass zumeist Lutidinsäure vorlag. Mit Eisenoxydulsalzen gab die Säure die gelbrothe Farbenreaction.

Die Methylcarbonensäure ist also sehr leicht oxydationsfähig und oxydirt sich viel leichter als das $\alpha\gamma$ -Lutidin, so dass sie bereits in die Lutidinsäure übergeht, ehe das Lutidin vollständig in Reaction getreten ist.

Uebrigens erklärt sich jetzt leicht, dass sowohl Ladenburg und Roth als auch Lunge¹⁾, der den Versuch wiederholte, bei einer in der Wärme ausgeführten Oxydation des $\alpha\gamma$ -Lutidins nur Lutidinsäure erhielten, obwohl sie bei der angewendeten Menge an Oxydationsmittel die von mir gesuchte Methylpyridincarbonensäure hätten bekommen müssen. In Anwendung kamen nämlich auf 1 g Lutidin 3 g übermangansaures Kali, während nach der Gleichung:



zur Oxydation von 1 g Lutidin nöthig sind.

Eine Entscheidung ob die von mir in Händen gehabte Methylpyridincarbonensäure mit der Säure von Böttlinger identisch ist, oder die γ -Methylpicolinsäure darstellt, lässt sich natürlich bei den wenigen Angaben, die ich über die Säure habe machen können, nicht geben und so kann auch das oben beschriebene Methylstilbazol nicht mit voller Sicherheit als γ -Methylstilbazol angesprochen werden.

565. W. Hinrichsen: Ueber *m*-Xylobenzylamin.

[Aus dem chemischen Institut in Kiel.]

(Eingegangen am 1. November.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. Ladenburg habe ich versucht die bekannte Reductionsmethode desselben auf einen Körper der aromatischen Reihe anzuwenden, was bis jetzt nur in wenigen Fällen geschehen ist.

Das Ausgangsmaterial, das *m*-Xylonitril, wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction aus dem *m*-Xylidin dargestellt. Das *m*-Xylidin von Kahlbaum wurde durch einmaliges Umkrystallisiren des salzsauren Salzes gereinigt. Aus diesem wurde dann das Nitril dargestellt und zwar mit einem Ueberschuss von Kupfercyanürlösung, wobei das Xylidin in Portionen zu 50 g verarbeitet wurde, entsprechend einer Vorschrift von Ernst L. Cahn²⁾. Das entstandene Cyanxylol wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug wegen des nebenbei entstehenden Phenols mit Natronlauge, dann einige Mal mit Wasser ausgeschüttelt und schliess-

¹⁾ Diese Berichte XX, 132.

²⁾ Ueber einige neue homologe Oxyanthrachinone. Inaug.-Diss. Berlin 1887.

lich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde das Nitril fractionirt, wobei zunächst Xylol übergang und dann der weitaus grösste Theil von 223—224° siedete. Es wurden so gegen 200 g Nitril dargestellt. Die Ausbeute an reinem Nitril beträgt etwa 50 pCt. Dasselbe ist schon früher nach anderen Methoden, so von Merz aus Formylxylyl und von Kreysler aus Tri-*m*-xylylphosphat, dargestellt, doch wohl nicht ganz rein erhalten worden, da dieselben es als Oel beschreiben, das erst in der Kälte zu kleinen Nadelchen erstarrt. Es ist ein bittermandelölartig riechendes, farbloses Oel, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur (18°) erstarrt und in prachtvollen, grossen, von 3 Flächenpaaren begrenzten triklinen Krystallen krystallisirt. Es schmilzt bei 23—25°. Das spezifische Gewicht wurde bestimmt zu 0.9871 bei 19°. Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_6H_3(CH_3)_2CN$ stimmten.

	Berechnet	Gefunden
C	82.44	82.20 pCt.
H	6.87	6.87 »
N	10.69	10.27 »

m-Xylobenzylamin.

Durch Reduction von Xylonitril mit Natrium und absolutem Alkohol werden vier Atome Wasserstoff addirt, und es entsteht Xylobenzylamin. Es wird die beste Ausbeute erlangt, wenn man je 10 g Nitril gelöst in 160 g Alkohol auf dem Wasserbade erhitzt und langsam 16 g Natrium hinzusetzt. Das Alkoholat wird mit Wasser zersetzt, der Alkohol abdestillirt und die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Der mit Alkohol übergangene Theil wird nach Ansäuern mit Salzsäure durch Abdampfen und Auskrystallisiren des salzsauren Salzes gewonnen. Die mit Wasserdampf übergetriebene Base wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Destillation mit Wasserdämpfen von den nebenbei entstandenen Kohlenwasserstoffen getrennt und wieder mit Kali abgeschieden, getrocknet und fractionirt. Sie siedet bei 218—219°. Sie hat einen charakteristischen Geruch und zieht sehr begierig Kohlensäure und Wasser aus der Luft an. In Wasser ist sie schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_6H_3(CH_3)_2CH_2NH_2$	Gefunden
C	80	79.57 pCt.
H	9.63	10.02 »
N	10.37	10.65 »

Die Salze sind wohl charakterisirt. Das salzsaure Salz krystallisirt in feinen, kugelförmig gruppirten Nadelchen oder Blättchen. Bei

langsamem Ausrystallisiren wurde es in etwas grösseren Kryställchen erhalten. Schmelzpunkt 210°. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_9H_{13}N, HCl$		Gefunden
C	62.98	62.81 pCt.
H	8.11	8.03 »

Das Jodhydrat zeigt ähnliche Eigenschaften. Das Platindoppelsalz fällt als gelber Niederschlag, der sich leicht zu glänzenden, gelben Nadelchen umkrystallisiren lässt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 226—228°. Die Analyse ergab:

Ber. für $(C_9H_{13}N, HCl)_2 PtCl_4$		Gefunden
C	31.64	31.96 pCt.
H	4.10	4.34 »

Die Platinbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Pt	28.98	28.97 pCt.

Das Quecksilbersalz krystallisirt aus heisser Lösung bei langsamem Erkalten in grossen, schön glänzenden Blättchen, sonst in glänzenden Nadelchen. Schmelzpunkt 205°. Es ist schwer löslich in Wasser. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_9H_{14}NCl, HgCl_2$		Gefunden
C	24.41	24.52 pCt.
H	3.17	3.29 »

Das Sulfat krystallisirt aus Wasser in strahlenförmig gelagerten Nadelchen und Kryställchen. Schmelzpunkt 254°.

Das Pikrat krystallisirt in gelben, glänzenden Blättchen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 223°. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_9H_{13}N, C_6H_2(NO_2)_3OH$.

	Berechnet	Gefunden
C	49.45	49.38 pCt.
H	4.40	4.77 »

Das Nitrat krystallisirt in langen, dünnen Nadelchen und schmilzt bei 157—158°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	54.54	54.37 pCt.
H	7.07	7.25 »

Jodkadmium-Jodkaliumlösung erzeugt sowohl mit der Base selbst als auch mit dem salzsauren Salz einen Niederschlag. Die erstere Verbindung entsteht, wenn man zu der Base Jodkadmium-Jodkaliumlösung hinzusetzt und ansäuert. Sie krystallisirt sehr fein krystallinisch und hat die Formel $C_9H_{13}N; CdJ_2$. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	33.96	33.63 pCt.
H	4.10	4.42 »

Eine Kadmiumbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cd	17.61	17.72 pCt.

Das Jodkadmiumdoppelsalz dagegen entsteht, wenn man das salzsaure Salz der Base mit einer Jodkadmium-Jodkaliumlösung versetzt. Es ist sehr schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, etwas leichter löslich in Alkohol.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $(C_9H_{13}N, HJ)_2CdJ_2$	Gefunden
C	24.27	24.03 pCt.
H	3.15	3.69 »

m-Xylobenzylalkohol.

Aus dem Xylobenzylamin wurde mit salpetrigsaurem Kalium nach der bekannten Reaction der Xylobenzylalkohol dargestellt. Versetzt man eine Lösung des schwefelsauren Salzes mit einer Kaliumnitritlösung, so findet schon in der Kälte geringe Einwirkung statt. Die Reaction wird durch allmähliches Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet, wobei sich zuletzt der Alkohol als gelbes Oel abscheidet. Das Oel wird mit Wasserdämpfen destillirt, der Xylobenzylalkohol mit Aether ausgezogen, der Aether abdestillirt und schliesslich der Alkohol mit geschmolzenem, kohlensaurem Kalium getrocknet. Beim Destilliren ging fast alles bei 232° über. In einer Kältemischung mit Glaubersalz und concentrirter Salzsäure erstarrt der Xylobenzylalkohol zu einer Krystallmasse, die bei 22° glatt schmilzt. Er bildet eine farblose Flüssigkeit von aromatischem Geruche.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_6H_3(CH_3)_2CH_2OH$	Gefunden
C	79.41	79.28 pCt.
H	8.82	9.29 »

m-Xylobenzaldehyd (Dimethylbenzaldehyd).

Um den Xylobenzylalkohol in den Aldehyd überzuführen, wurden je 2 g des Alkohols in mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetztem Wasser suspendirt, allmählich die berechnete Menge Kaliumbichromat hinzugesetzt und die Reaction auf dem Wasserbade beendet. Der entstandene Aldehyd wurde dann mit Wasserdampf übergetrieben, wobei ein farbloses Oel überging. Dann wurde der Aldehyd mit Aether ausgezogen und mit concentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt.

Dabei schied sich die Bisulfitverbindung als krystallinische, weisse Masse ab. Dieselbe wurde abfiltrirt, abgepresst und wieder mit kohlensaurem Alkali zerlegt. Dann wurde der Aldehyd nochmals mit Wasserdämpfen destillirt und schliesslich fractionirt. Er siedet bei 223—225°. Er ist ein wie Benzaldehyd riechendes, farbloses Oel, das sich an der Luft etwas gelblich färbt.

Es wird noch beabsichtigt, aus dem Xylobenzylamin das Senföl und die Harnstoffderivate darzustellen.

566. Gottfr. Plath: Ueber β' -Aethyl- α -Stilbazol und einige seiner Derivate.

(Aus dem chemischen Institut zu Kiel.)

[Eingegangen am 1. November.]

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die Reaction zwischen Aldehyden und Pyridinabkömmlingen, durch welche es gelungen war, das Coniin, das erste Alkaloid synthetisch darzustellen¹⁾, und welche zu noch zahlreichen anderen Körpern²⁾ geführt hatte, weiter verfolgt, und habe die Einwirkung von Benzaldehyd auf Aldehydcollidin, nämlich das β' -Aethyl- α -Methylpyridin, näher untersucht. Das Collidin wurde nach der von Dürkopf³⁾ angegebenen Methode aus einem Molekül Paraldehyd und einem Molekül Aldehydammoniak dargestellt, mit dem Unterschiede, dass die Temperatur nicht auf 200°,⁴⁾ wie Dürkopf angiebt, sondern auf 220° gehalten, und dass ausserdem ein Autoclav benutzt wurde. Das Reactionsproduct zeigt sich dabei weniger dunkel gefärbt als in Röhren, auch ist das abgespaltene Wasser deutlich sichtbar. Der Autoclaveninhalt wurde zunächst sauer gemacht und mit Aether der grösste Theil der Kohlenwasserstoffe extrahirt, sowie auch der nicht in Reaction getretene Paraldehyd entfernt. Der Rest der Kohlenwasserstoffe verflüchtigt sich beim Einengen auf

¹⁾ Ladenburg, diese Berichte XIX, 439, 2578.

²⁾ Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 513; Traub, diese Berichte XVI, 297, 878, 1082; Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 1086, 2604; von Miller und Spady, diese Berichte XVIII, 3402; Einhorn, diese Berichte XVIII, 3465; Bulach, diese Berichte XX, 2046; Srpek, diese Berichte XX, 2044.

³⁾ Dürkopf, diese Berichte XX, 444.

⁴⁾ Nach privater Mittheilung und Schlaugk, Inaug.-Diss., S. 9.

dem Dampfbade. Nachdem alkalisch gemacht war, wurde die Rohbase mit gespanntem Wasserdampf aus der Kupferblase abdestillirt; sie geht dabei bräunlich über. Nachdem abermals sauer gemacht und eingeeengt worden war, wurde die Base nach ihrer Abscheidung mit Kali über Thierkohle mit Wasserdampf destillirt, wobei sie ganz farblos erhalten wird. Nach dem Trocknen wurde fractionirt und dabei folgendermaassen getrennt: bis 160° , $160-169^{\circ}$, $169-174^{\circ}$, $174-177^{\circ}$, $177-182^{\circ}$, $182-190^{\circ}$, über 190° . Neben der Fraction bis 160° sammelt sich fast Alles in der Fraction $174-177^{\circ}$ an, so dass diese weiter benutzt wurde. Es konnten 58.13 pCt. reines Collidin von der Rohbase erhalten werden, während beim Arbeiten in Röhren nur etwa 50 pCt. Collidin ($174-177^{\circ}$) entstehen.

Der zur Verwendung kommende Benzaldehyd wurde vorher getrocknet und destillirt.

Darstellung des β' -Aethyl- α -Stilbazols.

Da das Aldehydcollidin eine Methylgruppe in der α -Stellung hat, so durfte man annehmen, dass auch zwischen ihm und dem Benzaldehyd eine ähnliche Umsetzung stattfinden würde, wie bei α -Picolin und dem erwähnten Aldehyd. Es war zu vermuthen, dass nach der Gleichung $C_8H_{11}N + C_7H_6O = C_{15}H_{15}N + H_2O$ eine Base $C_{15}H_{15}N$ entstehe, welche neben der Aethylgruppe in β' -Stellung die Gruppe $CH:CH \cdot C_6H_5$ in der α -Stellung haben würde. Diese Vermuthung hat sich durchaus bestätigt.

Um diese Base, β' -Aethyl- α -Stilbazol, darzustellen, wurden je 10 g Collidin mit 9 g Benzaldehyd und 0.4 g Zinkchlorid in Röhren eingeschmolzen und 6 Stunden auf $220-222^{\circ}$ erhitzt. Trotzdem der Inhalt bei dieser Temperatur braun und syrupös wird, ist es doch nicht rathsam, niedriger zu erhitzen: die Reaction tritt dann nur sehr theilweise ein, und man erhält viel unverändertes Collidin zurück. Das abgespaltene Wasser ist in Form eines Tropfens deutlich sichtbar. Der Inhalt von je 5 Röhren mit zusammen 50 g Collidin wurde mit Salzsäure in einen Kolben gespült und mit überhitztem Wasserdampf in saurer Lösung der Benzaldehyd abgetrieben. Es ist vortheilhaft, überhitzten Dampf zu nehmen, da dann ein grosser Theil der Kohlenwasserstoffe ebenfalls schon mit fortgeht. Der Kolbeninhalt wurde dann alkalisch gemacht und mit gewöhnlichem Wasserdampf das Collidin abgetrieben. Sobald das Destillat anfängt, trübe zu werden, wechselt man die Vorlage und überhitzt nun die Wasserdämpfe recht stark, da die Base nur äusserst schwer übergeht. Praktischer ist es aber, bei diesem Punkt die Destillation zu unterbrechen und die Base, welche sich trotz der Unreinheit in fester Form beim Abkühlen ausscheidet, zu sammeln, und dann mit Wasser und

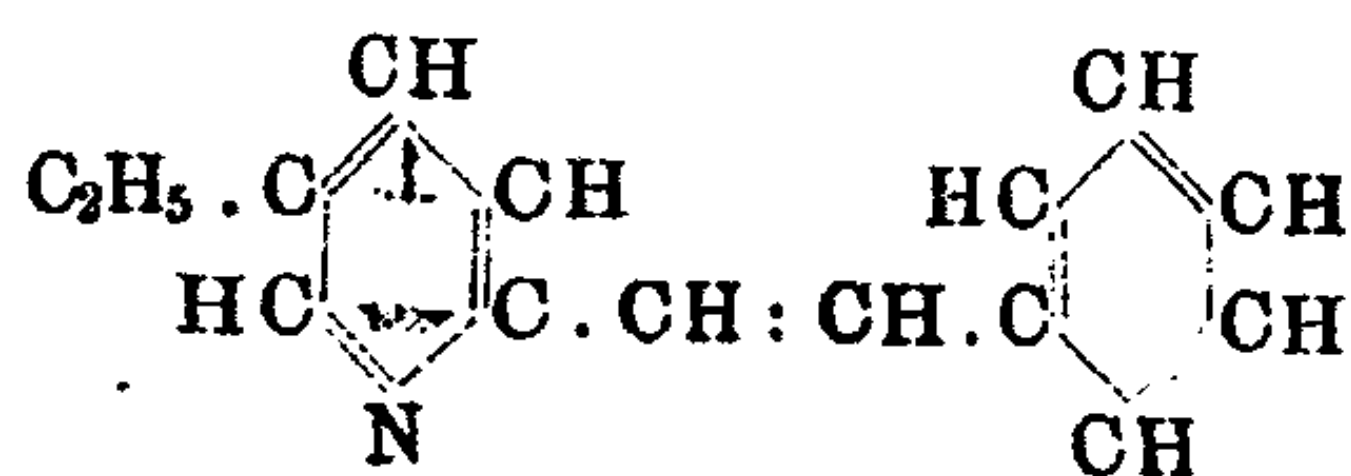
wenig Natron aus einem Kolben mit überhitzten Wasserdämpfen abdestilliren. Man kann so täglich 10 Liter Destillat mit 5 g Rohbase erhalten. Die Base geht also drei mal so schwer über, wie das Stilbazol, welches nach den Angaben von Baurath ¹⁾ bei der Destillation im Liter 1 $\frac{1}{2}$ g Base liefert. Nach 50stündigem Destilliren waren 25 g trockene Base übergegangen, während bei weiterem 15stündigen Destilliren noch 7.25 g Base erhalten werden konnten. Diese 32.25 g Base aus 50 g Collidin entsprechen einer Ausbeute von 64.5 pCt. vom angewandten Collidin oder 37.3 pCt. von der Theorie.

Da diese Methode, die Base mit Wasserdampf überzutreiben, fast an der Grenze der Möglichkeit liegt, so wurde die Reinigung in der Weise versucht, dass das salzsaure Salz mit Aether ausgezogen wurde; doch blieb die Lösung dunkelroth und die zurückgewonnene Base braun. Auch die Reinigung der Base durch Destillation führt nicht zum Ziel, da keine Grenze zwischen den Siedepunkten der Base und den Verunreinigungen bemerkbar ist. Es blieb also nichts weiter als die Destillation mit Dampf über, um so mehr, weil dadurch die Base fast weiss und nahezu rein erhalten wird. Sie wird meistens schon im Kühler fest und lässt sich durch Abstellen des Wassers daraus entfernen. Ein Theil der Base geht als Oel über, so dass das Destillat immer trübe ist. Nach 24stündigem Stehen der Kolben ist aber alles Oel erstarrt, und man erhält beim Abfiltriren der Base ein nahezu basenfreies Filtrat.

Die Base ist krystallinisch und bildet beim Erstarren im Destillat zierliche Rosetten neben zarten, feinen Nadelchen, welche letztere wahrscheinlich aus den kleinen Oeltröpfchen hervorgegangen sind. Aus Alkohol lässt sie sich umkrystallisiren und bildet dann glänzende weisse Tafeln, die das Ansehen von Naphtalin haben. Durch folgende Analysen wird die Reinheit der Substanz erwiesen:

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ N	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	86.14	85.81	86.26	— pCt.
H	7.18	7.40	7.39	— „
N	6.70	—	—	6.96 „

Es kommt der Base die Constitution



zu. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 58.5° in Roth's Apparat.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, S. 19.

Aus einem ganz niedrigen Kölbchen lässt sich die Base destilliren; der Siedepunkt (uncorr.) liegt bei 344° , der corrigirte, für Quecksilberfaden ganz in Dampf, berechnet sich zu 356.5° bei $B = 768.2$ mm. Sie geht beim Destilliren fast weiss über und ist für alle weiteren Reactionen rein genug. Im Kölbchen bleibt nur ein ganz geringer theeriger Rückstand.

Ganz weiss und rein erhält man die Base durch Umkrystallisiren aus Alkohol, den man am besten, um die Löslichkeit herabzusetzen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Sollte beim Erkalten die zuerst immer ölig ausfallende Base nicht erstarren, so kann dies durch ein hineingebrachtes Kryställchen bewirkt werden. Sie krystallisirt blättrig.

In Wasser ist die Base unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton leicht löslich. Chloroform zeichnet sich durch besonders grosse Lösungsfähigkeit aus; 1 ccm Chloroform löst über 1 g Base. In Ligroïn (unter 100°) ist die Base schwer löslich. Man erhält sie daraus in derben Krystallen, deren krystallographische Bestimmung leider aber noch aussteht.

Der Geruch der Base ist ihr eigenthümlich, etwas süsslich, und tritt eigentlich nur beim Erwärmen hervor. Gegen Lakmus ist die Base nicht reagirfähig, weder im feuchten noch im trockenen Zustand. Auch in alkoholischer Lösung zeigt sie keine Blaufärbung. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig, wenn auch sehr schwer. Sie lässt sich aber in offener Schale auf dem Wasserbade ohne Verlust trocknen. Es mag dabei bemerkt werden, dass die geschmolzene Base sehr hartnäckig die Wassertropfen umschliesst, so dass es zum Trocknen zweckmässig ist, die abfiltrirte Base an einem warmen Ort erst ganz lufttrocken werden zu lassen.

Aus ihren Salzen wird sie durch die Alkalien, sowie durch Barytwasser wieder abgeschieden. In der Kälte resultirt dabei ein Krystallpulver, in der Siedehitze sammelt sie sich als Oelschicht oben auf und erstarrt dann zu hübschen Krystallrosetten.

Im reinen, wasserfreien Zustand zeigt die Base vielfach den Zustand der Uberschmelzung. Sowohl kleine Mengen, die zwecks Analyse auf dem Uhrglas getrocknet waren, wie auch grössere destillirte Mengen im Reagensrohr blieben oft, wenn sie ruhig standen, noch flüssig, selbst wenn sie völlig abgekühlt waren. Bringt man dann aber eine Spur eines Krystalles hinein, oder berührt man bei kleinen Mengen die Flüssigkeit mit einem Glasstab, so schiessen sehr schnell die Krystalle an und bilden sternförmige Aggregate von Nadeln. Bei Portionen von 3—4 g an fühlt man dabei sehr deutlich die frei werdende latente Wärme.

Salze des β' -Aethyl- α -Stilbazols.

Von Salzen der Base wurden folgende dargestellt:

1. Salzsaurer Salz.

Das β' -Aethyl- α -Stilbazol löst sich leicht in Salzsäure. Bei Anwendung von reiner, aus Alkohol umkrystallisirter Base ist die Lösung farblos, hingegen hat sie eine etwas grünliche Farbe, wenn man von Base ausgeht, die nach dem Trocknen nur destillirt wurde. Es rührt dies jedenfalls von ganz geringen Mengen von Kohlenwasserstoffen her, die der Base hartnäckig anhaften, und es stimmt diese Beobachtung mit derjenigen von Baurath ¹⁾ beim α -Stilbazol gemachten überein. Es wurden die verschiedensten Versuche gemacht, das Salz im krystallinischen Zustand zu erhalten. Selbst bei Anwendung von ganz reiner Base gelang es nicht, das Salz zur Krystallisation zu bringen. Auch längeres Stehen unter dem Exsiccator und Reiben mit einem Glasstab führte nicht zum Ziel. Schliesslich wurde der zähe Syrup mit Benzol am Rückflusskühler gekocht, wobei derselbe unter dem Lösungsmittel schmilzt und sich deshalb nur sehr langsam löst. Man filtrirt heiss, und aus dieser Lösung scheidet sich das Salz zunächst in Form eines Oeles ab, das aber nach kurzer Zeit zu Nadeln erstarrt. Das Benzol ist in Folge der in Lösung gebliebenen Verunreinigungen etwas grünlich gefärbt, während das Salz nach nur zweimaligem Umkrystallisiren weiss resultirt. Die Analysen stimmen auf die gewünschte Verbindung.

	Ber. für $C_{15}H_{15}NHCl$	Gefunden	
		I.	II.
C	73.31	—	73.14 pCt.
H	6.51	—	6.78 »
Cl	14.45	14.57	— »

Der Schmelzpunkt des getrockneten reinen Salzes liegt bei 193° ; bei 191° fängt es an zusammenzusintern.

2. Platindoppelsalz.

Beim Versetzen der salzsaurer Lösung der Base mit Platinchlorid fällt sofort ein pulverig-krystallinischer Niederschlag aus. Da das Salz in kaltem Wasser ganz unlöslich ist, so giebt man am besten zu der ganz verdünnten, heissen salzsaurer Lösung die nöthige Menge Platinchlorid und lässt dann erkalten. Das Salz krystallisirt dann quantitativ in kleinen schön glänzenden Nadelchen aus, die mit kaltem Wasser gewaschen und dann im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet wurden. Die Analysen stimmen auf eine Doppelverbindung mit zwei Molekülen Krystallwasser.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 818.

	Berechnet	Gefunden	
	für $(C_{15}H_{15}NHCl)_2PtCl_4, 2H_2O$	I.	II.
C	41.69	41.67	— pCt.
H	4.17	4.33	— »
Pt	22.52	—	22.52 »

Noch schönere, bis 5 mm lange, prachtvoll glänzende Nadeln erhält man, wenn man das Salz noch einmal aus salzsäurehaltigem Wasser umkristallisiert. Eine Platinbestimmung dieses Salzes gab 22.68 pCt. Platin. Das Salz verliert sehr leicht etwas von dem Krystallwasser. Platinbestimmungen von Substanz, die bei 100° getrocknet war, sowie von solcher, die längere Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, ergaben ungenügende, stets etwas zu hohe Zahlen. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 188° unter Gasentwicklung.

3. Golddoppelsalz.

Es wird ähnlich wie das Platinsalz erhalten, indem man Goldchlorid zu der verdünnten heissen Lösung des salzsauren Salzes setzt. Beim Erkalten fällt das Salz erst ölig aus, erstarrt aber dann zu äusserst feinen, langen glanzlosen Nadeln, die dicht verfilzt sind. Das Salz lässt sich mit kaltem Wasser waschen, da es darin unlöslich ist. Die Analysen ergaben die Formel $C_{15}H_{15}NHCl, AuCl_3$.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{15}H_{15}NHCl, AuCl_3$	I.	II.
C	32.83	32.61	— pCt.
H	2.92	3.25	— »
Au	35.79	—	35.85 »

Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 168°. Es bräunt sich etwas, schmilzt aber glatt und ohne Zersetzung.

4. Zinnchlorürdoppelsalz.

Man erhält dasselbe in Form kleiner undeutlicher Nadeln, wenn man Zinnchlorür zu der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Chlorids giebt. Aus heissem salzsäurehaltigem Wasser kann es, allerdings nicht ohne ziemlichen Verlust umkristallisiert werden; es stellt dann weiche, alabasterweisse Nadeln dar, die unter dem Mikroskop wie Glaswatte aussehen. Bei 245.5—246° schmilzt das Salz. Eine Zinnbestimmung, welche 24.11 pCt. Zinn ergab, lässt auf die Formel $C_{15}H_{15}NHCl, SnCl_2, 3H_2O$ schliessen, da dieses Salz 24.16 pCt. Zinn enthält.

5. Quecksilberdoppelsalz.

Setzt man Quecksilberchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes der Base, so fällt sofort ein käsiger, weisser Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als aus äusserst feinen, sternförmig

gruppirten Nadeln bestehend erweist. Man krystallisirt aus heissem salzsäurehaltigem Wasser um, und erhält das Salz dann in prachtvollen langen, glänzenden Nadeln. Bei Anwendung von reiner, aus Alkohol umkrystallisirter Base ist das Salz weiss; geht man aber von nur destillirter Base aus, so hat das Salz einen Stich ins Grünliche, der aber nach 2—3 maligem Umkrystallisiren verschwindet. Die Analysen weisen auf die Formel $C_{15}H_{15}NHCl, HgCl_2$.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{15}H_{15}NHCl \cdot HgCl_2$	I.	II.	
C	34.85	35.16	—	pCt.
H	3.10	3.33	—	»
Hg	38.73	—	38.91	»

Der Schmelzpunkt der getrockneten Substanz wurde zu 196° bestimmt.

6. Pikrat.

Eine 0.65 procentige Lösung von Pikrinsäure erzeugt mit dem salzsauren Salz der Base einen gelben, flockigen Niederschlag, der aus kleinen Conglomeraten von zierlichen Nadelchen besteht. Das Salz lässt sich bequem aus Alkohol umkrystallisiren; man erhält kurze, derbe Nadeln. Beim Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser erhält man schönere, lange, seidenartig glänzende Nadeln von intensiv gelber Farbe.

Wie die meisten Pikrate, neigt auch dieses Salz dazu, bei den Analysen plötzlich und unvollständig zu verbrennen. Die Zahlen stimmen auf die Formel $C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_2OH(NO_2)_3$.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_2OH \cdot (NO_2)_3$	I.	II.	
C	57.53	57.38	—	pCt.
H	4.11	4.19	—	»
N	12.78	—	12.99	»

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 203° .

7. Weitere Salze.

Das Molybdat ist ziemlich leicht löslich. Es fällt in concentrirten Lösungen als weisses Pulver aus, das aber beim Umkrystallisiren nur als Oel erhalten werden kann. Beim einfachen Ausfällen ist es nicht analysenrein.

Das Chromat fällt beim Versetzen von salzsaurem Salz mit Kaliumbichromat als gelber, amorpher Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisiren ebenfalls ölig ist.

Das Jodkadmiumdoppelsalz entsteht beim Vermischen von Jodkadmium-Jodkaliumlösung mit salzsaurem Salz. Es ist ein gelbes Pulver, das sich beim Schütteln des Glases zu einem Harz zusammen-

ballt. Kocht man denselben mit Wasser, so löst sich etwas, denn aus der heiss filtrirten Lösung scheiden sich gelbliche Flocken ab, die unter dem Mikroskop kleine, sehr zierliche, büschelförmig verzweigte Nadelchen des Doppelsalzes darstellen.

Auch ein Perjodid kann erhalten werden, doch ist es wohl nur im frisch umkrystallisirten, feuchten Zustand rein. Interessant ist die Verbindung wegen ihres Farbenwechsels. Versetzt man die salzsaure Lösung der Base mit Jod-Jodkalium, so fällt ein amorpher, brauner Niederschlag aus. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und dann heisses Wasser bis zur dauernden Trübung zugegeben. Diese ist braun und scheint ölig zu sein, doch krystallisirt das Salz nach einigen Stunden in prachtvollen, grünschimmernden Nadeln aus, die vollkommen das Ansehen von in Wasser aufgeschlemmtem Herapathit haben. Die überstehende Flüssigkeit ist klar und hat eine dunkelrothe Farbe.

Nach dem Absaugen erscheinen die Krystalle ebenso wie das Perjodid von Stilbazol¹⁾ blau, in der Durchsicht unter dem Mikroskop roth. Doch schon während des Trocknens an der Luft zerfallen dieselben, dunsten Jod ab und nehmen wieder die ursprüngliche braune Farbe an. Es gelang nicht, Analysen mit gut stimmenden Zahlen zu erhalten, woraus man wohl schliessen darf, dass das Perjodid im trockenen Zustand nicht haltbar ist.

Darstellung von Dihydro- β' -Aethyl- α -Stilbazol.

Nach dem Vorgange von Limpricht und Schwanert²⁾, die aus Stilben mittelst concentrirter Jodwasserstoffsäure durch Auflösung der doppelten Bindung und Addition von zwei Wasserstoffatomen das Dibenzyl erhielten, wurde auch beim β' -Aethyl- α -Stilbazol diese Anlagerung versucht. Zu dem Zweck wurden je 1 g Base und 5 g concentrirte Jodwasserstoffsäure in Röhren 2 Stunden auf 160—165° erhitzt. Beim Oeffnen zeigten die Röhren einen negativen Druck. Der Inhalt ist flüssig und besteht aus zwei deutlich getrennten Schichten; unten ein grünschillerndes Oel, wohl das mit Jod gemengte Jodid der Base oder das Perjodid selbst, oben eine rothweinfarbige Schicht von wässriger Jodwasserstoffsäure. Verkohlung trat nicht ein. Der Inhalt wurde mit Wasser in einen Kolben gespült, und durch gasförmige schweflige Säure in der Siedehitze das Perjodid zersetzt. Das entstehende ölige Jodid braucht ziemlich viel Wasser zur vollständigen Lösung. Man schüttelt dann in saurer Lösung zwei- bis dreimal mit Aether aus und erhält beim nachherigen Versetzen mit Alkali ein farbloses Oel. Dasselbe wurde mit Aether extrahirt und in dieser Lösung mit

¹⁾ Diese Berichte XXI, 820.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 334.

Kali getrocknet. Nach dem Abtreiben des Aethers hinterblieb die Base als ein farbloses Oel, das der Destillation unterworfen wurde. Die Base siedet glatt bei 305° uncorr.; der corrigirte Siedepunkt liegt bei 316.33° (B. = 761.0 mm).

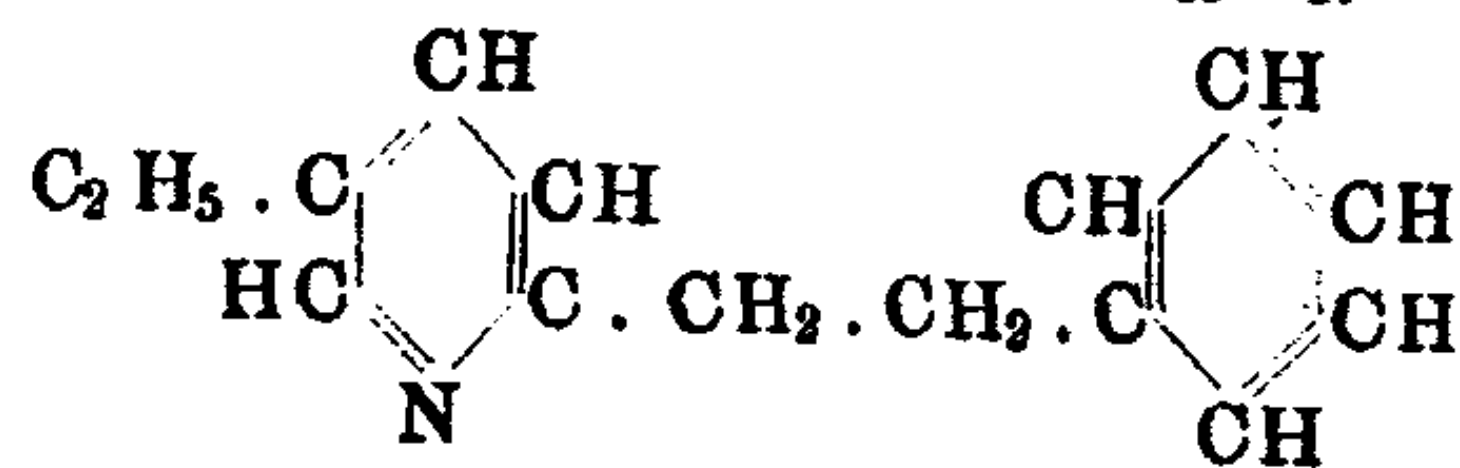
Der Geruch der Base ist angenehm, nicht stark; er tritt aber beim Erwärmen mehr hervor.

In Wasser ist die Base sehr schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich; mit letzterem in jedem Verhältniss mischbar. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig. Auf Lakmus reagirt sie nicht, weder im feuchten, noch im trockenen Zustand.

Folgende Analysen bestätigen die Reinheit der Substanz:

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₇ N	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	85.31	85.02	85.18	— pCt.
H	8.06	8.32	8.30	— „
N	6.63	—	—	6.85 „

Man muss der Base also die Formel C₁₅H₁₇N



geben.

Das spec. Gewicht der Base wurde gefunden zu 1.016 bei 0° bezogen auf Wasser von + 4°.

Salze des Dihydro-β'-Aethyl-α-Stibazols.

Von Salzen der Basen wurden folgende dargestellt:

1. Salzsaures Salz.

Die Base löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure auf. Da das entstehende Chlorid in Wasser sehr leicht löslich ist, so wurde versucht, es durch Stehenlassen unter dem Exsiccator krystallinisch zu gewinnen. Nach wochenlangem Stehen wird es auch fest, zeigt aber keine deutliche Krystallform. Da es an der Luft sofort zerfließt und wieder syrupös wird, so war es zur Analyse nicht geeignet. Aus Benzol wird es nur als Oel zurückerhalten.

2. Platindoppelsalz.

Versetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid, so fällt sofort ein dicker gelber öligler Niederschlag aus, der aber schon nach etwa einer halben Stunde fest wird und ein flockiges Aussehen hat, krystallisirt man denselben aus verdünnter Salzsäure um, so erhält man ein gelbes Salz, das in ganz prachtvollen, 2 cm langen Nadeln krystallisirt und ausserordentlichen Glanz besitzt.

	Berechnet für $(C_{15}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl$	Gefunden	
		I.	II.
C	43.30	43.34	— pCt.
H	4.33	4.59	— »
Pt	23.37	—	23.32 »

Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Salzes liegt bei 168°.

3. Quecksilberdoppelsalz.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid entsteht ein, im ersten Augenblick öliger, dann aber fast momentan erstarrender Niederschlag. Derselbe bildet unter dem Mikroskop filzartige Conglomerate überaus feiner Nadelchen, die aus ganz verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurden. Es bildet sich dann ein Doppelsalz von seltener Schönheit. Von der Oberfläche abwärts und umgekehrt vom Boden herauf schiessen glänzend weisse, lange Nadeln an, von denen einige eine Länge von über 6 cm erreichen. In der Mutterlauge sind die Krystalle weich, nach dem Trocknen spröde. Die Analysen ergaben die Formel $C_{15}H_{17}NHClHgCl_2$.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N \cdot HCl, HgCl_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	34.72	34.73	— pCt.
H	3.47	3.79	— »
Hg	38.58	—	38.34 »

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 136.5°.

4. Pikrat.

Dasselbe scheidet sich beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit Pikrinsäure in Form kleiner gelber Sternchen ab; es ist in Wasser schwer löslich und lässt sich daraus durch Umkrystallisiren in schönen gelb glänzenden Nadeln erhalten.

5. Golddoppelsalz.

Im Gegensatz zu den gut krystallisirenden andern Salzen dieser Base, sowie zu dem Goldsalz des α -Stilbazol, welches Baurath¹⁾ als das am besten charakterisirte Salz seiner Base beschreibt, ist das Goldsalz von der äthylirten Base hartnäckig ölig und konnte bei allen Versuchen mit verschiedener Concentration des Lösungsmittels nicht krystallisirt erhalten werden. Nach wochenlangem Stehen unter dem Exsiccator ist das Oel zu einer gelben undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. Das Salz zeigt grosse Neigung, sich zu reduciren. Zwei Goldbestimmungen lieferten Zahlen, welche auf ein Salz, $C_{15}H_{17}NHCl, AuCl_3, H_2O$, stimmen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 822.

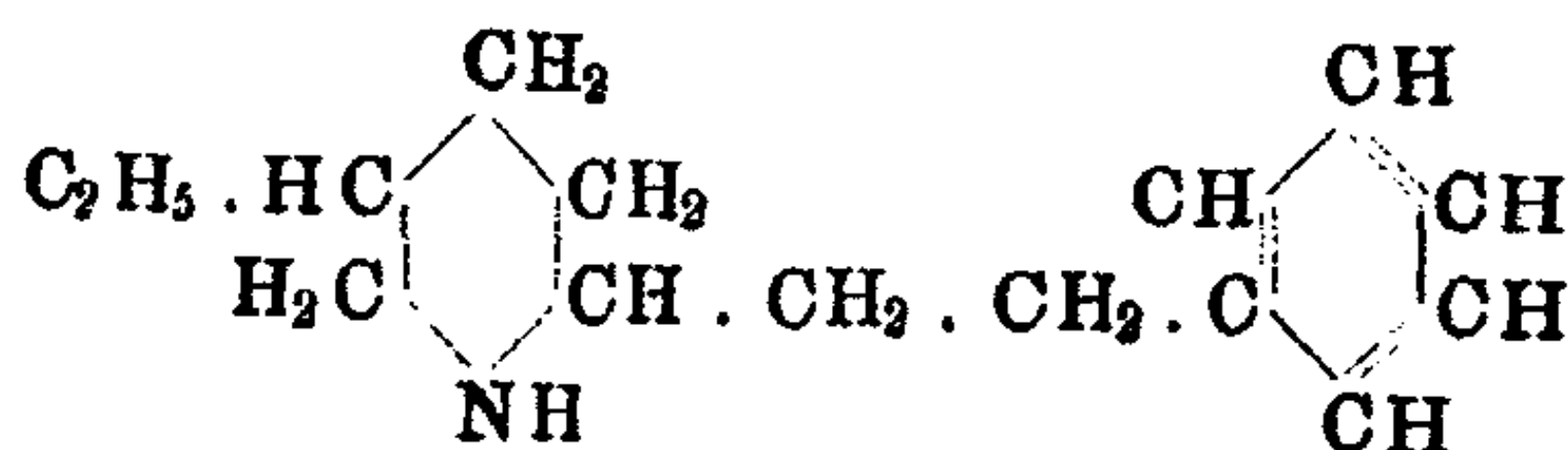
	Berechnet	Gefunden	
	$C_{15}H_{17}NHClAuCl_3, H_2O$	I.	II.
Au	34.53	34.45	34.59 pCt.

Darstellung von Octohydro- β' -Aethyl- α -Stilbazol.

β' -Aethyl- α -Stilbazolin.

Nach der Reductionsmethode von Ladenburg ¹⁾ mittelst Natrium und Alkohol, welche stets mit grossem Vortheil bei der Ueberführung der Pyridin- in Piperidinbasen angewendet worden ist, konnte auch beim β' -Aethyl- α -Stilbazol eine Anlagerung von 6 Wasserstoffatomen im Pyridinring erwartet werden.

Man kann dabei von der ursprünglichen Base ausgehen, indem bei der Reaction auch die mittlere doppelte Bindung gesprengt wird und also in derselben Operation 8 Wasserstoffatome addirt werden. Man erhält eine Base von der Constitution



$C_{15}H_{23}N$, das β' -Aethyl- α -Stilbazolin. Freilich ist die Ausbeute keine glänzende, da es im besten Falle nur gelang 15—18 pCt. der angewandten Base als Piperidinbase wieder zu erhalten.

Je 10 g Ausgangsbasis wurden mit der 6fachen Menge absolutem Alkohol übergossen, und auf dem Wasserbad in einem Kolben erwärmt. Durch ein aufgesetztes T-Rohr, das mit seinem engeren Schenkel mit einem aufwärts gerichteten Kühler in Verbindung stand, wurde nach und nach die 4fache der theoretischen Menge an Natrium eingetragen, auf 10 g Base 40 g Natrium. Während der Reaction wurde der Alkohol immer im Sieden erhalten; Ammoniak konnte am oberen Ende des Kühlers durch den Geruch sowohl, wie durch Lakmus nachgewiesen werden. Nachdem alles Natrium eingetragen, wurde das gebildete Alkoholat zersetzt, die Flüssigkeit sauer gemacht, und der Alkohol abdestillirt. Dabei scheidet sich ein in secundärer Reaction gebildeter Kohlenwasserstoff als braunes Oel an der Oberfläche ab, der, solange die Flüssigkeit warm ist, nicht erstarrt. Man kann ihn deshalb im Scheidetrichter vollständig abheben, oder aber die Flüssigkeit erkalten lassen und dann abfiltriren. Er lässt sich auf beide Weisen vollständig entfernen. Man macht dann alkalisch und extrahirt die Base mit Aether, in dem sie leicht löslich ist. Zur weiteren Reinigung wurde die Base in die Nitrosoverbindung übergeführt, indem man eine ganz

¹⁾ Diese Berichte XVII, 156, 388, 513.

schwach salzsaure Lösung herstellte und längere Zeit mit Natriumnitrit auf dem Wasserbade behandelte.

Um die Bildung des Kohlenwasserstoffs zu vermeiden, wurde die Reduction auch in verdünnterer Lösung vorgenommen, sowie auch mit absolutem Amylalkohol versucht. Beide Wege führen zu noch schlechteren Resultaten.

Die Nitrosoverbindung wurde mit Aether ausgezogen, nach dem Abdestilliren desselben mit etwas Salzsäure vermischt und im kleinen Kölbchen durch eingeleitete gasförmige Salzsäure zersetzt. Ein anfängliches starkes Erwärmen und Schäumen tritt nicht ein, wie überhaupt die Nitrosoverbindung äusserst träge zersetzt wird. Die Reaktionsmasse wurde mit Wasser verdünnt und zur Entfernung unzersetzter Nitrosoverbindung mit Aethersauer ausgeschüttelt. Die Base wurde dann durch Extrahiren mit Aether aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit gewonnen. In dieser Lösung wurde sie getrocknet. Nach Entfernung des Aethers hinterblieb ein röthliches Oel, das nach zweimaliger Destillation farblos übergang. Der Siedepunkt (uncorr.) liegt bei 303°; der corrigirte berechnet sich zu 314.16° bei B = 761.0 mm.

Das β -Aethyl- α -Stilbazolin ist ein farbloses Oel, das zu den Piperidinbasen gehört. Es kennzeichnet sich als solche sowohl durch eine stark alkalische Reaction, als auch durch den äusserst penetranten Piperidingeruch, der beim Erwärmen geradezu widerlich wird. In Wasser ist die Base schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Chloroform, Benzol, Aether und Alkohol ist sie löslich; mit letzteren beiden in jedem Verhältniss mischbar. Die Reinheit bestätigen folgende Analysen:

Berechnet für C ₁₅ H ₂₃ N		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	82.94	83.10	83.03	— pCt.
H	10.59	10.79	10.67	— „
N	6.47	—	—	6.68 „

Das specifische Gewicht der Base bei 0° beträgt 0.9663 bezogen auf Wasser von + 4°.

Horstmann's Theorie ¹⁾, nach welcher je zwei im Kohlenstoffring addirte H-Atome eine Erhöhung des Molekularvolumens um 5.5—6 beanspruchen, und welche durch die Veröffentlichung der Zusammenstellung der Pyridin- und Piperidinbasen durch Ladenburg ²⁾ eine erweiternde Bestätigung gefunden hatte, lässt sich auch bei den immerhin complizirt zusammengesetzten Stilbazolbasen durchführen. So fand Baurath ³⁾ für Dihydro- α -Stilbazol das Molekularvolumen zu 174.9,

¹⁾ Diese Berichte XX, 777.

²⁾ Diese Berichte XXI, 288.

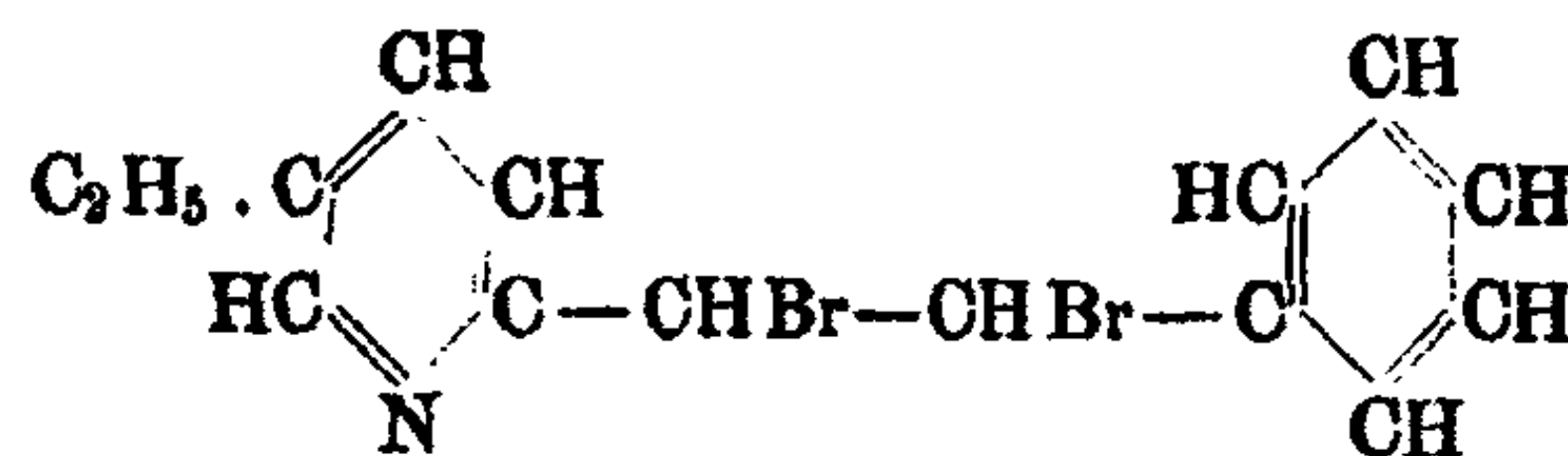
³⁾ Diese Berichte XXI, 823.

das des α -Stilbazolins zu 191.4. Die Differenz für je zwei Wasserstoffatome berechnet er daraus zu 5.5. Bei den äthylirten Basen bestimmte sich das Molecularvolumen für die Dihydrobase zu 207.7, für die Octohydrobase zu 224.6. Diese Differenz von 16.9 für 6 addirte Wasserstoffatome entspricht also einer Zahl von 5.6 für je zwei derselben.

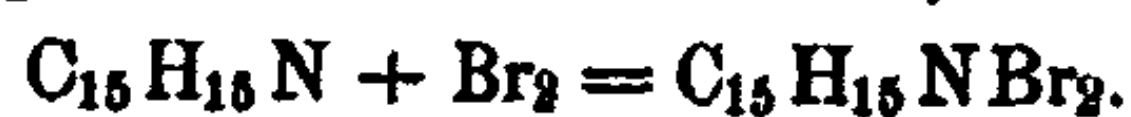
Was die Salze des β' -Aethyl- α -Stilbazolins betrifft, so ist es mir bis jetzt nicht gelungen, dieselben krystallisirt zu erhalten. Ich hoffe aber demnächst in dieser Beziehung noch einige Ergänzungen der Gesellschaft mittheilen zu können.

Addition von Brom an β' -Aethyl- α -Stilbazol.

Durch Einwirkung von molecularen Mengen Brom und Base erhält man ein Additionsproduct von der Formel:



nach der Gleichung:



Man bringt beide Körper, welche vorher in Schwefelkohlenstoff gelöst wurden, zusammen, und es konnte dabei keine Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkt werden, wie sie nach Limplicht und Schwanert¹⁾ bei der Einwirkung von Brom auf Stilben stattfindet. Uebrigens geben Wallach und Wüsten²⁾ bei der Darstellung von Benzylidenchinaldindibromid an, ebenfalls keine Bromwasserstoffsäure erhalten zu haben, und derselbe Fall trat bei Baurath³⁾ bei der Darstellung von α -Stilbazoldibromid ein. Bei letzterem Körper trat nach dem Zusammengiessen der in Schwefelkohlenstoff gelösten Componenten eine gelinde Erwärmung ein⁴⁾, welche bei der äthylirten Base nicht zu bemerken war. Eine Ausscheidung von Krystallen erfolgte ebensowenig. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb ein rothes Oel, das nach kurzer Zeit fest wurde. Die Ausbeute ist eine völlig quantitative. Die Krystallmasse wurde mit heissem Alkohol behandelt, worin sie sich zwar langsam, aber reichlich löst. Nach dem Erkalten krystallisirt das Bromid etwas gelblich gefärbt in Form ganz kleiner Nadelchen wieder aus. Nach dreimaligem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 145, 336.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2009.

³⁾ Diese Berichte XXI, 820.

⁴⁾ Baurath, Inaug.-Diss. pag. 23.

Umkrystallisiren ist die Substanz rein weiss. Zwei Brombestimmungen bestätigten die Formel $C_{15}H_{15}Br_2N$

	Berechnet für $C_{15}H_{15}Br_2N$	Gefunden	
		I.	II.
Br	43.36	43.79	43.00 pCt.

Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei $27.5-128^\circ$.

Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte durch Ausfällen mit Wasser noch eine beträchtliche Menge fast weissen Dibromids erhalten werden.

Das Dibromid ist in Wasser unlöslich, in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Chloroform sogar zerfiesslich.

Die weitere Untersuchung des Dibromids ist noch nicht ganz beendet, namentlich hoffe ich, das Brom noch durch andere Radicale zu ersetzen. Ich möchte mir die weitere Untersuchung des β' -Aethyl- α -Stilbazols noch vorbehalten und gedenke nächstens der Gesellschaft weitere ergänzende Mittheilungen machen zu können.

Kiel, den 28. October 1888. Neues Chemisches Institut.

567. A. Ladenburg: Ueber Dipicolylmethan.

(Eingegangen am 1. November.)

In der letzten Zeit sind in meinem Laboratorium von mir und meinen Schülern¹⁾ verschiedene Untersuchungen ausgeführt worden, welche die Einwirkung von Aldehyden auf Pyridinbasen zum Gegenstand haben und aus denen hervorgeht, dass die in α -Stellung befindliche Methylgruppe an den Sauerstoff des Aldehyds 2 Wasserstoffatome zur Wasserbildung abgibt, indem die Reste sich vereinigen. So entsteht das α -Allylpyridin aus α -Picolin und Paraldehyd, das α -Stilbazol aus α -Picolin und Benzaldehyd, so entstehen auch die in den vorangehenden Mittheilungen beschriebenen Basen Methyl- und Aethylstilbazol und einige andere Basen, die demnächst beschrieben werden sollen.

Im Folgenden wird nun gezeigt werden, dass die Aldehyde oder wenigstens nahe Abkömmlinge derselben auch in anderer Weise ein-

¹⁾ Vergl. Ladenburg, diese Berichte XIX, 435 und 2578; Baurath, diese Berichte XX, 2719 und XXI, 818; Morck, diese Berichte XXI, 2709, ferner die vorstehenden Mittheilungen von Bachér und Plath.

wirken können, indem sie zur Condensation zweier Moleküle der Pyridinbase führen unter Zuhilfenahme des Aldehydrestes. So entsteht das Dipicolylmethan, von dem hier berichtet werden soll, nach der Gleichung:



Zur Darstellung der Base erwies sich nach verschiedenen Versuchen folgendes Verfahren als zweckmässig: Gleiche Moleküle von einem aus dem Quecksilbersalz abgeschiedenen Picolin und Methylal wurden in Röhren mit kleinen Mengen von geschmolzenem Chlorzink 10 Stunden auf 280°—290° erhitzt. Das Product, das eine braune harzige Masse darstellt, wird mit verdünnter Salzsäure herausgespült und zur Verjagung von unverändertem Methylal und gebildeten Kohlenwasserstoffen auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt, dann alkalisch gemacht und noch vorhandenes Picolin abdestillirt. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und dem Aether die Base durch verdünnte Salzsäure entzogen. Nachdem der in Lösung gegangene Aether entfernt war, wurde die salzsaure Lösung so lange mit Quecksilberchlorid versetzt, als noch ein harziger Niederschlag entsteht und bis das Filtrat eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Dieses wurde durch Schwefelwasserstoff vom Quecksilber befreit und aus dem Filtrat die Base durch Natron in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird durch Kali getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand ein- oder zweimal im luftverdünnten Raume destillirt, wo er bei 193°—196° unter 28 mm Druck siedet. Die so gewonnene Base ist für die meisten Zwecke rein genug. Handelt es sich um absolute Reinheit, so wird dieselbe in Platindoppelsalz verwandelt, dieses umkrystallisirt und aus dem reinen Salz die Base wieder abgeschieden und im luftverdünnten Raume destillirt.

Das Dipicolylmethan bildet ein hellgelbes Oel von schwachem an Allylpyridin erinnernden Geruch; es ist in Wasser unlöslich, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Das spec. Gewicht bei 0° ist 1.0281. Der Siedepunkt liegt bei 319—323° unter 760 mm, bei 203°—208° unter 50 mm Druck. Es ist eine starke 2saurige Base, die sich leicht in verdünnter Salzsäure löst und eine Reihe gut krystallisirter Doppelsalze bildet.

Die Zusammensetzung der Base entspricht der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2$, wie folgende Analysen zeigen:

	Gefunden	Berechnet
C	78.62	78.78 pCt.
H	7.41	7.07 „
N	14.49	14.14 „
	<hr/> 100.52	<hr/> 99.99 pCt.

Das Chlorhydrat krystallisirt in Nadeln, zerfliesst aber sehr rasch an der Luft.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser schwer löslich. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in schönen glänzenden Blättern, die bei 215° unter Zersetzung schmelzen. Die Analysen führen zur Formel $(C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl)PtCl_4$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	25.39	25.71	25.65 pCt.
H	3.26	2.63	3.05 »
Pt	31.79	—	32.03 »

Das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber bald krystallinisch und wird beim Umkrystallisiren in hübschen, kleinen Nadeln erhalten, welche lufttrocken auf die Formel $2(C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl) \cdot 3AuCl_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ stimmen.

Beim Trocknen bei 120° entweicht das Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	3.29	3.60 pCt.

Das getrocknete Salz schmilzt bei 160° und stimmt zur Formel $2(C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl) \cdot 3AuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	21.89	21.53 pCt.
H	2.59	2.22 »
Au	40.67	40.62 »

Das Quecksilbersalz fällt als schwerer krystallinischer Niederschlag und wird aus heissem Wasser in federkielförmigen, an Salmiak erinnernden Krystallen, beim langsamen Krystallisiren in grossen Tafeln erhalten. Die Analyse führt zur Formel $C_{13}H_{14}N_2 \cdot 2HCl \cdot 4HgCl_2$.

	Gefunden	Berechnet
Hg	59.19	59.08 pCt.

Das Salz enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 161°.

Das Pikrat fällt mikrokrySTALLINISCH, das Jodcadmiumsalz in kleinen Nadeln, das Perjodid als Oel und das Jodwismuthsalz harzig.

Die Reduction der Base geschah durch Natrium und Alkohol nach meiner Methode. Es wurde ein grosser Ueberschuss von Natrium, etwa die vierfache Menge der Base, angewandt. Sobald alles Natrium verbraucht ist, wird mit Wasser verdünnt und der Alkohol möglichst vollständig abdestillirt, der Rückstand mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Kali getrocknet und dann der Aether abdestillirt. Die rückständige Base hinterbleibt krystallinisch, falls zur Reduction reines Material angewendet worden war. Sie wird durch wiederholtes Abpressen, bis sie ganz weiss und hart geworden ist, gereinigt.

Das so gewonnene Dipipecolinmethan bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 52—54° schmilzt, bei 195° unter 26 mm Druck siedet und sich leicht in Benzol, Aether und sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser löst und nicht hygroskopisch ist. Es hat einen schwachen, an Piperidin erinnernden Geruch und besitzt eine der Formel $C_{13}H_{26}N_2$ entsprechende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
C	74.50	74.29 pCt.
H	12.80	12.38 »

Die Verbindung ist eine starke Base, doch sind die meisten Salze nur ölig erhalten und daher nicht analysirt worden. Beim Eindampfen der Base mit Salzsäure hinterbleibt das Chlorhydrat in Nadeln krystallisirt, zerfliesst aber sehr leicht beim Stehen an der Luft. Zur Analyse ward es deshalb so dargestellt, dass man die Base in Aether löste und trockne Salzsäure einleitete. Das Chlorhydrat fiel als weisse krystallinische Masse aus, die abgesaugt, mit Aether gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet wurde. Es entspricht dann der Formel $C_{13}H_{26}N_2 \cdot 2HCl$, wie folgende Analysen zeigen:

	Gefunden	Berechnet
C	54.95	55.16 pCt.
H	10.13	9.90 »
Cl	24.88	25.03 »

Das Dipipecolylmethan ist eine disecundäre Base, wie aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure und gegen Jodmethyl hervorgeht.

Wird das Chlorhydrat mit salpetrigsaurem Natron erwärmt, so scheidet sich ein öliges Nitrosamin ab, das in Aether löslich ist und beim Abdunsten desselben als Syrup zurückbleibt.

Die Methylierung geschah durch Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler, und zwar wurde bis zum Eintritt neutraler Reaction erwärmt. Dann wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether nimmt nur einen kleinen Theil des ausgeschiedenen Oels auf (die tertiäre Base), während ein grösserer Theil (die Ammoniumjodüre) zurückbleibt. Dieses wird durch Chloroform aufgenommen und hinterbleibt nach Verdunstung des letzteren als theilweise krystallinische Masse zurück. Zur Reinigung wird dieselbe einmal aus Alkohol krystallisirt, wodurch man rein weisse Krystalle erhält, die in Wasser sehr löslich, aber nicht hygroskopisch sind. Die Analyse zeigt, dass das Tetramethyldipipecolylmethanjodür vorliegt $C_{13}H_{24}(CH_3)_2N_2 \cdot 2CH_3J$.

	Gefunden	Berechnet
J	48.52	48.56 pCt.

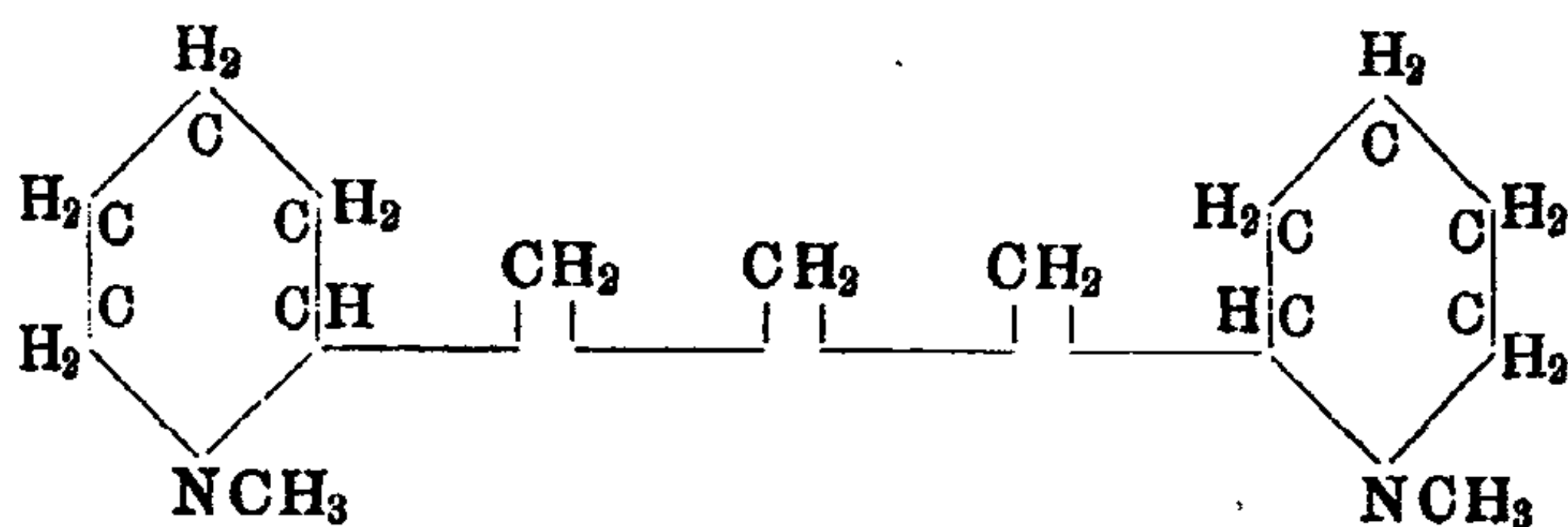
Die tertiäre Base wird der ätherischen Lösung durch Salzsäure entzogen und nach Verdunsten des gelösten Aethers, durch wenig

Goldchlorid ein Harz gefällt, von dem filtrirt wurde. Das Filtrat giebt weiter mit Goldchlorid versetzt einen gelben krystallinischen Niederschlag, der aus heissem Wasser umkrystallisirt in Nadeln erhalten wurde, die nach dem Trocknen bei 170—171° unter Zersetzung schmelzen.

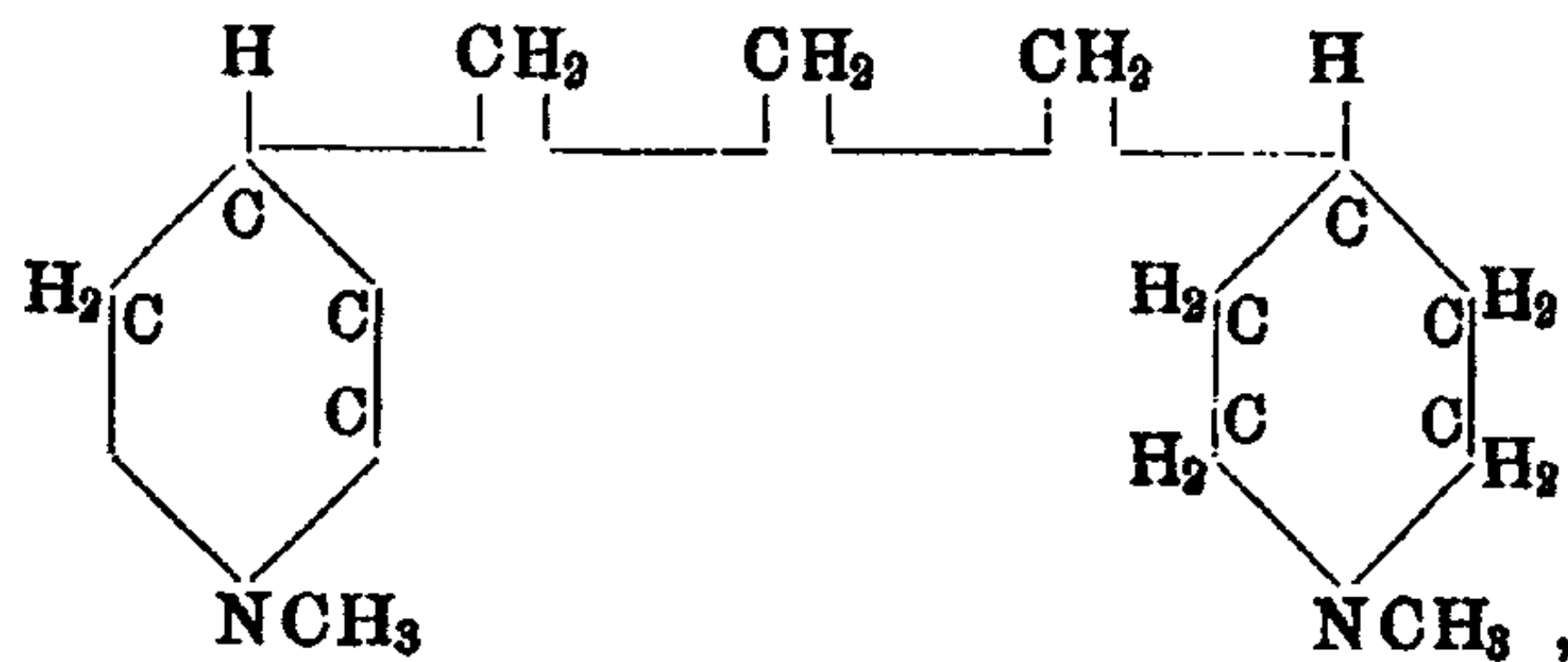
Die Analyse führte zur Formel $C_{13}H_{24}(CH_3)_2N_2 \cdot 2HCl, 2AuCl_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	19.93	19.65 pCt.
H	4.08	3.49 »
Au	42.67	42.85 »

Die Base dieses Goldsalzes, die noch nicht näher untersucht wurde, und welche als Dimethyldipipecolylmethan bezeichnet werden kann, steht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihrer Constitution in naher Beziehung zum Spartein. Sie enthält nur 4 Atome Wasserstoffatome mehr als jenes und ihre Constitution wird offenbar durch die Formel



ausgedrückt. Ueber die Constitution des Sparteins wusste man bis vor kurzer Zeit so gut wie nichts. Jetzt ist durch die in meinem Laboratorium ausgeführten interessanten Untersuchungen von Felix B. Ahrens¹⁾ die Constitution dieser Base, abgesehen von dem Ort der doppelten Bindungen, ziemlich vollständig aufgeklärt. Sieht man hier von den doppelten Bindungen ab, d. h. geht man von der Piperideinreihe, zu der das Spartein gehört, in die Piperidinreihe über, so kommt man mit einiger Wahrscheinlichkeit für das Tetrahydrospartein zur Formel:



welche den von Ahrens gefundenen Thatsachen genügend Rechnung

¹⁾ Diese Berichte XXI, 825.

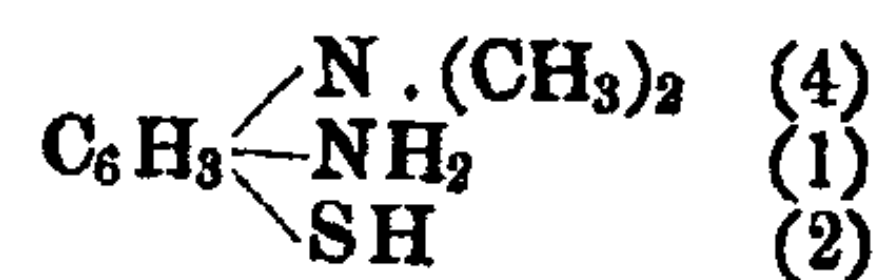
trägt und gleichzeitig die nahe Beziehung der von mir dargestellten Base mit dem Spartein erweist. Vielleicht gelingt es mir, genügende Mengen γ -Picolin zu gewinnen, um die Herstellung einer solcher Base zu versuchen.

Schliesslich spreche ich meinem Assistenten Dr. Elbel, der mich bei dieser Untersuchung eifrigst unterstützte, besten Dank aus.

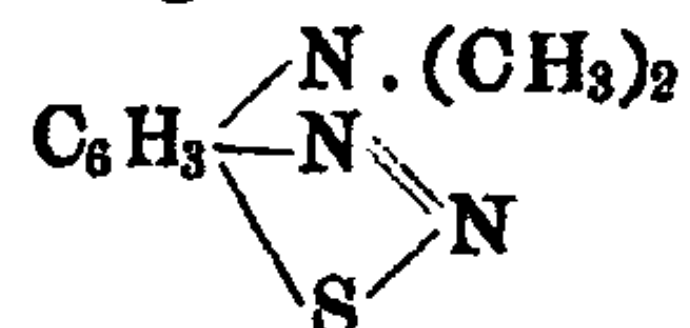
568. P. Jacobson: Ueber Phenylendiazosulfid.

(Eingegangen am 2. November.)

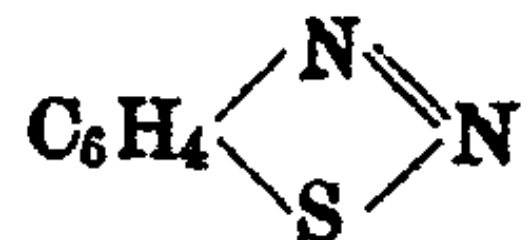
Auf der diesjährigen Naturforscherversammlung in Köln hat Herr A. Bernthsen über ein durch Reduction des Methyleneuroth entstehendes Dimethyldiamidophenylmercaptan:



berichtet, welches durch Einwirkung von salpitriger Säure in eine eigenthümliche Diazoverbindung:



übergeht¹⁾. In dieser Diazoverbindung lernen wir einen neuen Verbindungstypus kennen — charakterisirt durch die zweiwerthige Gruppe — N:N.S —, welche zwei Wasserstoffatome eines aromatischen Kernes ersetzt. Die einfachste Verbindung aus dieser Klasse der »Diazosulfide«, das Orthophenylendiazosulfid:

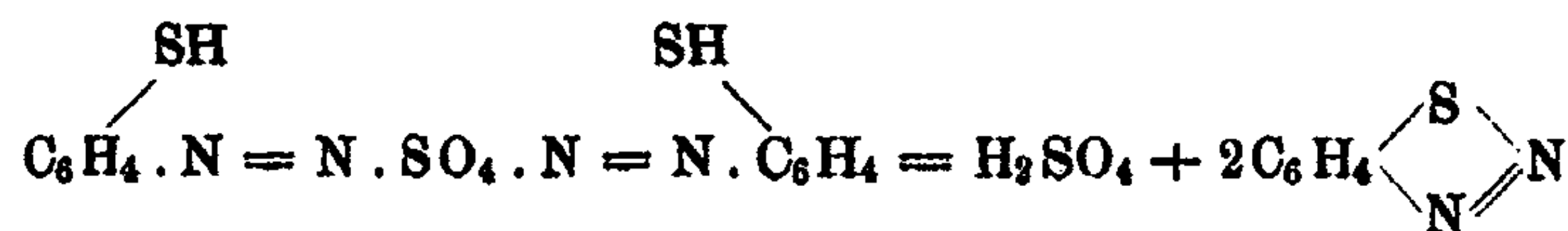


habe ich seit einiger Zeit in Händen. Ist die Untersuchung desselben auch noch nicht abgeschlossen, so veranlasst mich doch die citirte Mittheilung, über seine Gewinnung schon heute kurz zu berichten.

Das Auftreten dieser Verbindung beobachtete ich zuerst beim Kochen der Diazoverbindung des Diamidodiphenyldisulfüres $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ mit Wasser; schon vor einem Jahre theilte ich mit, dass hierbei eine mit Wasserdampf flüchtige Substanz von charak-

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1888, 1318.

teristischem Geruch sich bildet¹⁾. Viel reichlicher entsteht die Substanz, wenn man statt des Disulfürs das Amidophenylmercaptan der Einwirkung von salpetriger Säure unterwirft. Ihre Bildung aus der primär entstehenden Diazoverbindung des Amidomercaptans ist leicht verständlich:



Die umständliche Reindarstellung des Amidophenylmercaptans ist zur Darstellung des Phenylendiazosulfids nicht nöthig; man kann sich direct der Lösung bedienen, welche man durch Spaltung seiner so

leicht zugänglichen Benzenylverbindung: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ mit Kali

erhält, nachdem die Benzoësäure daraus entfernt worden ist. Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung der Kalischmelze mit einem starken Ueberschuss von Schwefelsäure, filtrirt von der ausgeschiedenen Benzoësäure ab und verjagt den Rest derselben durch kurzes Einleiten eines kräftigen Dampfstromes. Um Oxydation des Mercaptans zu verhüten, lässt man nun die Lösung im Kohlensäurestrom erkalten. Schliesslich wird durch Einwerfen von Eisstücken auf etwa 5° abgekühlt, und bei dieser Temperatur eine Lösung von Natriumnitrit allmählich zugegeben (auf 3 Theile Benzenylverbindung 1 Theil Nitrit). Destillirt man nun von neuem im Dampfstrom, so geht das Phenylendiazosulfid mit den Wasserdämpfen als ein in der Regel rasch zu einer farblosen compacten Krystallmasse erstarrendes Oel über. Die Ausbeute betrug 5.8 g aus 15 g der Benzenylverbindung, entsprechend 60 pCt. der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz aus Aether umkrystallisirt.

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$	Gefunden	
		I.	II.
C	52.87	—	52.43 pCt.
H	2.95	—	3.38 »
N	20.63	20.84	20.68 »
S	23.55	23.43	23.56 »
	100.00		100.05 pCt.

Um die Formel der Verbindung sicher zu stellen, war es nothwendig, ihre Moleculargrösse zu bestimmen; denn neben der einfachsten

Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \text{N}$ lässt die Bildungsweise der Verbindung auch

¹⁾ Jacobson, diese Berichte XX, 1903.

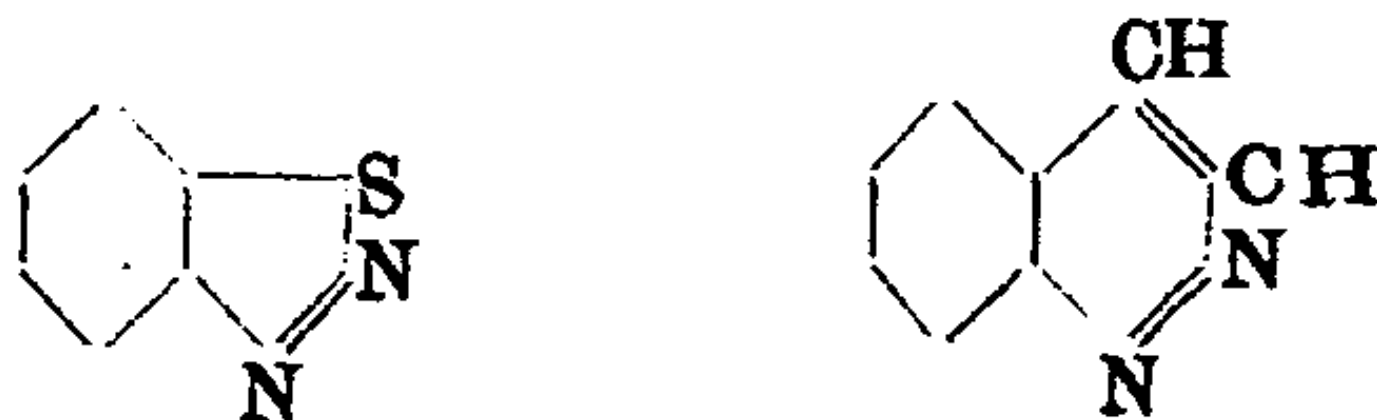
complicirtere Formeln, wie z. B. $C_6H_4 \begin{matrix} S-N=N \\ N=N-S \end{matrix} C_6H_4$, möglich erscheinen.

Die Bestimmung der Moleculargrösse geschah nach der kryoskopischen Methode Raoult's und bestätigte die einfachste Formel: $C_6H_4N_2S$; als Lösungsmittel diente Eisessig.

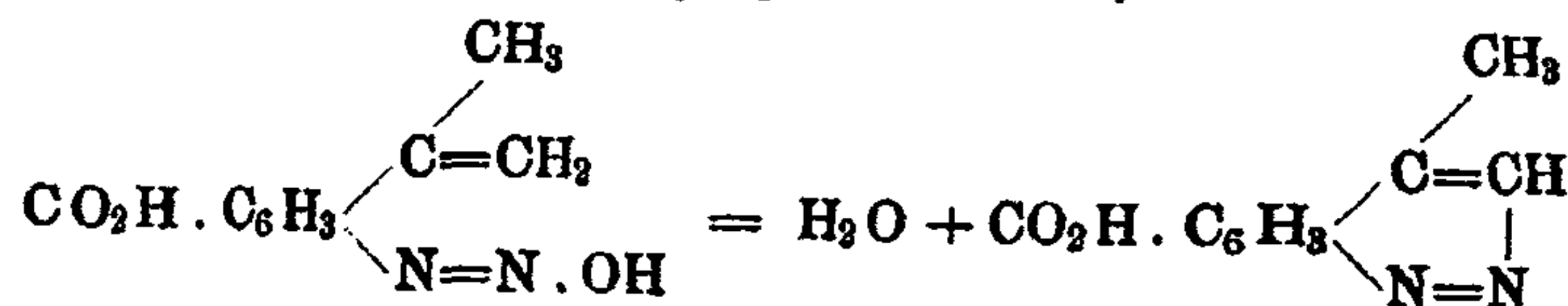
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
M	136	141	150

Das Phenylendiazosulfid ist eine äusserst krystallisationsfähige Substanz; in besonders schönen, derben tafelförmigen Krystallen erhält man es beim langsamen Verdunsten der Ligroin-Lösung; es besitzt einen angenehmen aromatischen Geruch, welcher an den des flüchtigen Nitrophenols erinnert; sein Schmelzpunkt liegt bei 36—37°. Wie aus der Darstellungsmethode hervorgeht, ist es mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig; beim Erhitzen für sich unter gewöhnlichem Druck destillirt es anfangs unzersetzt, bis plötzlich durch die ganze Masse Verkohlung eintritt; im Vacuum lässt es sich ohne Zersetzung destilliren. In verdünnten Säuren ist es nicht löslich, in concentrirter Salzsäure löst es sich und fällt beim Verdünnen wieder aus.

Denkt man sich in Phenylendiazosulfid das Schwefelatom ersetzt durch die gleichwerthige Gruppe $.CH:CH.$, so kommt man zur Formel des Cinnolins:



Die neue Substanz kann demnach als ein Cinnolin der Thiophen-Gruppe betrachtet werden. In der That ist eine gewisse Analogie zwischen den Bildungsweisen des Diazosulfids und der Cinnolin-Abkömmlinge nicht zu verkennen; auch letztere entstehen ja durch innere Condensation zwischen einer Diazogruppe und einer anderen dazu in Orthostellung befindlichen Gruppe; so bildet sich die Methylcinnolin-carbonsäure aus der Diazopropenylbenzoësäure ¹⁾.



Da in der vorliegenden Verbindung die Diazogruppe den integrierenden Bestandtheil eines ringförmigen, fünfgliedrigen Atom-complexes bildet, konnte man erwarten, dass die den Diazover-

¹⁾ O. Widman: diese Berichte XVII, 723.

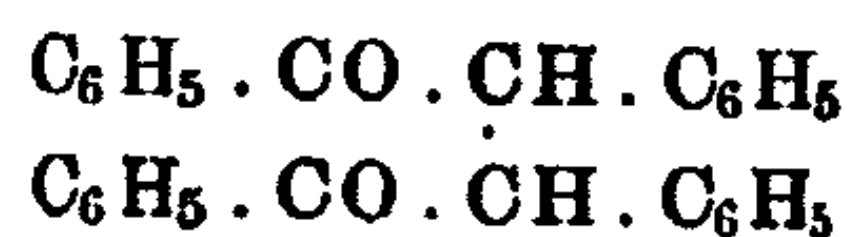
bindungen sonst eigene Unbeständigkeit sich nicht bei ihr wiederfinden würde. In der That kann man das Phenylendiazosulfid mit 30 procentiger Schwefelsäure auf 200° erhitzen, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Ueber sein sonstiges chemisches Verhalten sowie über analoge Verbindungen gedenke ich nächstens zu berichten; auch soll die Frage geprüft werden, ob die Bildung der Diazosulfide nur in der Orthostellung oder auch in anderen Stellungen erfolgt.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

569. J. C. Garrett: Ueber die beiden Bidesyle.

(Eingegangen am 2. November.)

Vor einiger Zeit stellte Knoevenagel¹⁾ im hiesigen Laboratorium die beiden Bidesyle dar [»Desyl« bedeutet den um 1 Wasserstoffatom ärmer gedachten Rest des Desoxybenzoïns], welche durch dieselbe Strukturformel:



ausgedrückt werden, und deren Isomerie, wie diejenige der beiden Hydrobenzoïne, sich durch die Anwesenheit von asymmetrischen Kohlenstoffatomen erklären lässt. Wenn beide Körper dieselbe Constitution besitzen und nur durch verschiedene Configuration unterschieden sind, so ist anzunehmen, dass sie bei Einwirkung von Ammoniak dasselbe Tetraphenylpyrrol liefern werden. Ich habe auf Veranlassung von Hrn. Professor Victor Meyer diese Vermuthung geprüft, indem ich die beiden Bidesyle, welche ich genau nach der Vorschrift von Knoevenagel darstellte, im geschlossenen Rohr mit alkoholischem Ammoniak auf 150° C. erhitzte. Es resultirte in beiden Fällen derselbe Körper, der sehr schön in grossen, weissen Nadeln krystallisirt, in Alkohol fast unlöslich ist und den Schmelzpunkt 211—212° C. zeigt. Bemerket sei indessen hier, dass bei einer Operation aus dem Isobidesyl ein Präparat gewonnen wurde, welches den bedeutend höheren Schmelzpunkt 234—235° zeigte, im Uebrigen aber genau dieselben Eigenschaften wie die niedriger schmelzenden Präparate besass. Obwohl der betreffende Versuch mehrfach in genau der nämlichen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1355.

Weise wiederholt wurde, zeigte doch keines der erhaltenen Producte gleichfalls jenen hohen Schmelzpunkt, sondern alle schmolzen übereinstimmend bei 211—212°.

Bei der Analyse beider Substanzen wurden folgende Werthe erhalten:

- I. 0.1120 g Substanz aus Bidesyl gaben 3.9 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 745 mm Druck.
- II. 0.2180 g Substanz aus Isobidesyl gaben 8.1 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 743 mm Druck.
- III. 0.1795 g Substanz aus Isobidesyl gaben 6.1 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 750 mm Druck.
- IV. 0.1670 g Substanz aus Isobidesyl gaben 0.5540 g Kohlensäure und 0.0885 g Wasser.
- V. 0.1522 g Substanz aus Isobidesyl gaben 0.5042 g Kohlensäure und 0.0790 g Wasser.

Ber. für $C_{28}H_{21}N$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	90.57	—	—	—	90.47	90.34 pCt.
H	5.66	—	—	—	5.89	5.76 »
N	3.77	3.86	4.19	3.82	—	— »

Wie man aus diesen Analysen der absoluten Gleichheit der Eigenschaften der Körper sieht, sind die aus Bidesyl und Isobidesyl gewonnenen Substanzen identisch und haben die procentische Zusammensetzung eines Tetraphenylpyrrols, $C_{28}H_{21}N$, als das man den Körper auch in Hinblick auf seine Bildungsweise ansprechen kann.

Mein Fortgang von Göttingen hat mich verhindert, die Untersuchung, welche im Juli beendet worden ist, weiter zu führen. Es wäre von Interesse, durch Schwefelung der Bidesyle das Tetraphenylthiophen und — wie die HHrn. Japp und Klingemann¹⁾ im letzten Hefte dieser Berichte hervorheben — in analoger Weise das Tetraphenylfurfuran darzustellen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2934.

570. St. v. Kostanecki: Ueber nitrosirte Resorcinazofarbstoffe.

[Vorgelegt der K. K. Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die beizenfärbenden Nitrosophenole zeichnen sich bekanntlich durch grosse Echtheit der mit ihnen erzielten Färbungen aus. Trotzdem wird in der Färberei nur das Dinitrosoresorcin in grösserem Maassstabe verwendet. Die beiden färbenden Nitrosonaphtole geben zwar brauchbare Töne, haben jedoch meines Wissens nach, aus mannigfachen Gründen nur eine beschränkte Verwendung gefunden.

Die Darstellung anderer beizenfärbenden Nitrosophenole erschien mir daher durchaus wünschenswerth, einmal, um die Zahl echter Farbstoffe zu vergrössern, ferner, um weiteres Beweismaterial für den vor Kurzem von mir ¹⁾ aufgestellten Satz zu sammeln, dass die Nitrosophenole, wenn sie zugleich Orthochinonoxime sind, beizenfärbende Fähigkeit besitzen.

In dieser Absicht versuchte ich zunächst einige der schon bekannten Phenolfarbstoffe, vor allem die grosse Gruppe der Azofarbstoffe, durch Einführung einer Isonitrosogruppe in beizenfärbende Farbstoffe zu verwandeln. Der Versuch versprach am meisten Erfolg bei den Resorcinazofarbstoffen, da ja das Resorcin selbst von der salpetrigen Säure bekanntlich so ausserordentlich leicht angegriffen wird, dass selbst, wenn man nur ein Molekül Natriumnitrit auf ein Molekül Resorcin wirken lässt, sich doch gewöhnlich ein Dinitrosoderivat bildet. Es war also zu hoffen, dass die Resorcinmonoazofarbstoffe leicht von der salpetrigen Säure angegriffen werden würden, wobei nitrosirte Resorcinazofarbstoffe und zwar aller Erfahrung nach mit einer Orthochinonoximgruppe resultiren sollten.

Die angestellten Versuche bestätigten diese Vermuthung; beim Nitrosiren der Resorcinazofarbstoffe wurden Körper erhalten, die als nitrosirte Azofarbstoffe anzusehen sind.

Nitroso-Phenylazoresorcin, $C_6H_5N \cdot NC_6H_2(O, NOH)OH$.

Diese Verbindung lässt sich mit der grössten Leichtigkeit und in quantitativer Ausbeute gewinnen, wenn man Phenylazoresorcin (1 Mol.) in verdünntem Alkali löst, Natriumnitrit (1 Mol.) hinzugefügt und das Gemisch in verdünnte Schwefelsäurelösung unter Kühlung und gutem Umrühren einfließen lässt.

Das Nitrosophenylazoresorcin scheidet sich hierbei als bräunlich rother, feinflockiger Niederschlag ab, der nach kurzer Zeit abfiltrirt

¹⁾ Diese Berichte XX, 3146.

und gut ausgewaschen wird. Es lässt sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, von dem es beim Sieden ziemlich reichlich aufgenommen wird. Beim Erkalten krystallisieren glänzende bräunlichrothe Blättchen, die, im Capillarröhrchen erhitzt, bei 168° verpuffen. Dieselben wurden der Elementaranalyse unterworfen, welche ergab, dass in das Phenylazoresorcin nur eine Isonitrosogruppe eingetreten ist:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N \cdot NC_6H_2(O, NOH)OH$
C	59.67	59.26 pCt.
H	4.09	3.70 »
N	17.43	17.28 »

Das Nitrosophenylazoresorcin ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heissem, leicht löslich in Benzol, noch leichter in Chloroform, sehr schwer löslich in Aether. Es löst sich leicht in Alkali mit braungelber Farbe; concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit olivengrüner Farbe auf. Es färbt, wie zu erwarten war, Beizen an, und zwar erzeugt es mit Eisenbeize intensive olivengrüne Färbungen. Analoge Farbstoffe wurden erhalten, wenn statt Anilin andere Amine mit Resorcin combinirt und die gebildeten Azokörper nitrosirt wurden. So wurden Farbstoffe dargestellt mit *o*- und *p*-Toluidin, dem Handelsxyloidin, Pseudocumidin, *m*- und *p*-Nitranilin, Amidoazobenzol und Naphthionsäure. Genauer untersucht wurde noch das

Nitroso-Pseudocumylazoresorcin
 $C_6H_2(CH_3)_3N \cdot N \cdot C_6H_2(O, NOH)OH$.

Zu seiner Darstellung wurde reines Pseudocumylazoresorcin (1 Mol.) in Alkali gelöst, ein Molecül Natriumnitrit hinzugesetzt und das Gemisch in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Der Niederschlag wurde filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und aus Chloroform umkrystallisirt. Die so erhaltenen braunen Blättchen zersetzen sich über 190° und gaben bei der Analyse Zahlen, welche zu der Formel des Nitrosopseudocumylazoresorcins führen.

	Gefunden	Berechnet $C_6H_2(CH_3)_3N \cdot NC_6H_2(O, NOH)OH$
C	63.62	63.16 pCt.
H	5.46	5.26 »

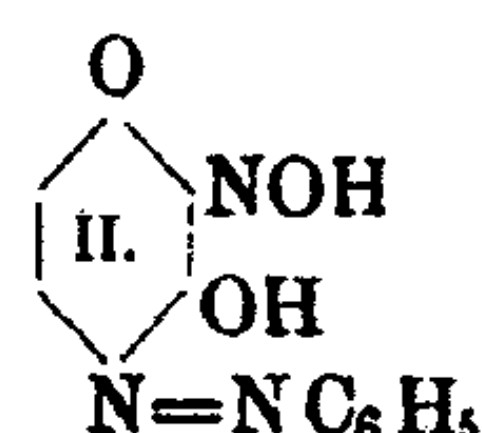
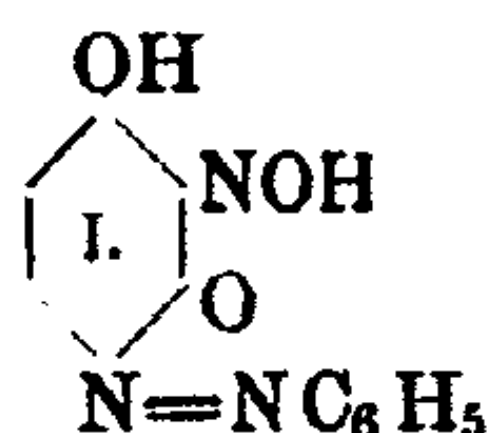
Dieser Farbstoff löst sich in Alkalien mit bräunlichgelber, in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe auf.

Reduction des Nitroso-Phenylazoresorcins. Um zu beweisen, dass diese Körper wirklich als nitrosirte Azokörper zu betrachten sind, wurde das Nitrosophenylazoresorcin mit Zinn und Salzsäure reducirt. Neben salzsaurem Anilin wurde ein salzsaures

Diamidoresorcin erhalten, welches ein schön krystallisirendes Sulfat gab, das sich als sehr geeignet für die Isolirung des Diamidoresorcins erwies. Um es von dem noch beigemengten Anilinsalz zu trennen, wurde das Sulfat in wenig siedendem Wasser gelöst und die heisse Lösung mit Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisirte das Sulfat des Diamidoresorcins in Nadeln aus, welche, wie die Krystallwasserbestimmung ergab, $1\frac{1}{2}$ Molecül Wasser enthielten.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_3(NH_2)_2(OH)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
H ₂ O	10.22	10.29	10.19 pCt.

Denselben Krystallwassergehalt giebt nun Fitz ¹⁾ für das Sulfat des Diamidoresorcins an, welches er durch Reduction des Dinitrosoresorcins erhalten hat. In der That hat sich beim directen Vergleich der beiden Diamidoresorcine ihre vollständige Identität ergeben. Da nun dem Dinitrosoresorcin die benachbarte ²⁾ Stellung der Substituenten zukommt, so muss auch das Nitrosophenylazoresorcin eine entsprechende Constitution besitzen. Theoretisch sind in diesem Falle zwei Formeln für diese Verbindung möglich, je nachdem die Isonitrosogruppe mit dem einen oder dem andern Hydroxyl des Resorcins die Chinonoximgruppe bildet.



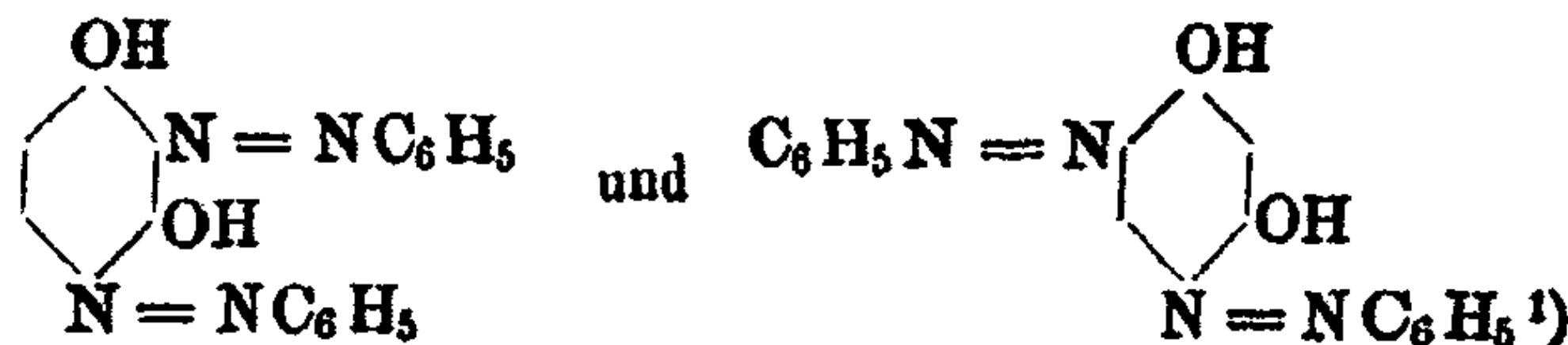
Welche dieser Formeln der in Rede stehenden Verbindung zukommt, lässt sich im Augenblicke nicht mit Sicherheit entscheiden; in jedem Falle aber ist das Nitrosophenylazoresorcin ein Ortho-chinonoxim. Ausserdem enthält es eine Isonitrosogruppe und eine Hydroxylgruppe in der Orthostellung, welche Atomgruppierung den Farbstoffen ebenfalls die Fähigkeit Beizen anzufärben verleiht. ³⁾ Wenn also die Theorie über beizenziehende Farbstoffe richtig ist, so müssen alle Nitrosoresorcinazofarbstoffe gebeizte Stoffe anfärben können. Wie bereits oben beim Nitrosophenylazoresorcin erwähnt wurde, steht der Versuch mit dieser Theorie im besten Einklang.

¹⁾ Diese Berichte VIII, 631.

²⁾ Diese Berichte XX, 3139.

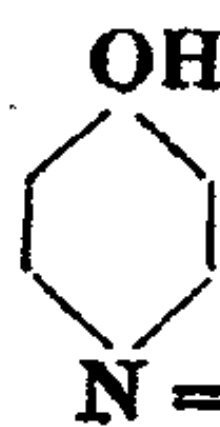
³⁾ Das betreffende Beweismaterial wird dieser Mittheilung alsbald nachfolgen.

Es wurde noch der Versuch gemacht, in die beiden genauer bekannten Phenyl-disazoresorcine



die Isonitrosogruppe auf die eben angegebene Weise einzuführen. Es zeigte sich aber, dass diese Verbindungen von der salpetrigen Säure unter diesen Umständen nicht angegriffen werden.

Der Eintritt einer Azogruppe scheint also immer ein Hydroxyl eines Phenols gegen salpetrige Säure reactionsträge zu machen. Dem-

gemäss wurde aus dem Oxyazobenzol  kein Nitrosoazo-

körper erhalten. Im Gegensatz hierzu liefert das von Weselsky und Benedikt²⁾ beschriebene Phenyl-disazophloroglucin, welches zwei Azogruppen und drei Hydroxyle besitzt, das Nitroso-Disazophloroglucin. Dasselbe verhält, sich tinctoriell dem Nitrosophenylazoresorcin durchaus analog.

Phenylazo-Nitrosoresorcin $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N C}_6\text{H}_2(\text{O}, \text{NOH})\text{OH}$.

Interessant war es festzustellen, wie sich bei der Beizfärberei isomere Nitrosoazoresorcinfarbstoffe verhalten würden. Zu einem solchen zu gelangen, schien dadurch möglich, dass man versuchte, erst die Isonitroso- und dann die Azogruppe in das Resorcinmolekül einzuführen, während bei der Darstellung des oben beschriebenen Nitrosophenylazoresorcins die Reihenfolge der substituierenden Gruppen die umgekehrte gewesen war. Es wurde also der Versuch gemacht, Diazobenzolchlorid auf Mononitrosoresorcin einwirken zu lassen. Die Paarung verläuft glatt, wenn man Nitrosoresorcin in Sodalösung löst und in die mit Eis gekühlte Flüssigkeit Diazobenzolchloridlösung einfließen lässt. Das sich ausscheidende dunkelgelbe Pulver wird am zweckmässigsten aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist in siedendem Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten in kleinen schimmernden goldgelben Blättchen. Der Schmelzpunkt liess sich nicht bestimmen, da sich die Substanz um 225° schwärzt und zersetzt. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche die Formel des Phenylazo-Nitrosoresorcins bestätigen.

¹⁾ s. d. folgende Mittheilung.

²⁾ Diese Berichte XII, 226.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5N=N C_6H_2(O,NOH)OH$
C	59.78	59.26 pCt.
H	4.20	3.70 „
N	17.21	17.28 „

Das Phenylazonitrosoresorcin löst sich in verdünnter Natronlauge mit rothgelber Farbe auf; concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit olivenbraun.

Reduction des Phenylazo-Nitrosoresorcins. Zur Reduction wurde metallisches Zinn und Salzsäure verwendet. Die entzinnete Lösung wurde fast zur Trockne eingedampft und der erhaltene Krystallbrei auf Porcellan gebracht. Dadurch wird das salzsaure Anilin, welches, da es leichter löslich ist, in der Mutterlauge bleibt, zum grössten Theil entfernt. Das Diamidoresorcin wurde in das schwefelsaure Salz übergeführt und dasselbe genauer untersucht. Es zeigte sich, dass es identisch mit dem benachbarten schwefelsauren Diamidoresorcin ist. Wie dieses krystallisirt es mit $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.	
H ₂ O	10.15	10.56	10.19 pCt.

Hiernach kommt also dem Phenylazonitrosoresorcin ebenfalls eine benachbarte Stellung der Substituenten zu. Seine Constitutionsformel lässt sich aber nicht genau angeben, da die Structurformel des Mononitrosoresorcins noch nicht näher bekannt ist.¹⁾ Seine beizenfärbende Eigenschaft wird durch dieselbe Atomgruppierung wie beim Mononitrosoresorcin hervorgerufen. Es liefert hell olivengrüne Färbungen auf Eisenbeize, ist aber ein bedeutend schwächerer Farbstoff wie das isomere Nitroso-Phenylazoresorcin. Dieses Verhalten könnte man dadurch erklären, dass das Nitroso-Phenylazoresorcin, wie oben erwähnt wurde, ausser der tinctogenen²⁾ Gruppe des Phenylazo-Nitrosoresorcins noch eine zweite besitzt.

Der erstere Farbstoff zeigt tinctoriell vorzugsweise den Charakter eines Nitrosophenols und verhält sich sehr ähnlich dem Dinitrosoresorcin, der letztere dagegen besitzt mehr den Charakter eines Azofarbstoffs, als eines Nitrosophenols. Dieser Vergleich der tinctoriellen Eigenschaften der beiden Farbstoffe ist um so interessanter, als sich dieselben in ihren übrigen Eigenschaften gerade umgekehrt verhalten.

Das Nitroso-Phenylazoresorcin erinnert in seinen Lösungsverhältnissen, der grossen Krystallisationsfähigkeit, durch das Gefärbtsein

¹⁾ Diese Berichte XX, 3147.

²⁾ Diesen Namen schlage ich vor für diejenige Atomgruppierung, welche den Farbstoffen die Fähigkeit auf Beizen zu ziehen ertheilt.

der Krystalle an die Phenyl-disazoresorcin, während das Phenylazo-Nitrosoresorcin die Schwerlöslichkeit und geringe Krystallisationsfähigkeit des Dinitrosoresorcins theilt und seine Krystalle im Gegensatze zu seinem rothen Isomeren nur gelb gefärbt sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass nun die folgende Reihe von benachbarten Resorcinbiderivaten bekannt ist, welche durch die Einführung von Azogruppen oder Isonitrosogruppen in das Resorcinmolekül gebildet worden sind:

Azogruppe	}	ben. Phenyl-disazoresorcin ¹⁾ .
Azogruppe		
Azogruppe	}	Nitroso-Phenylazoresorcin ²⁾ .
Isonitrosogruppe		
Isonitrosogruppe	}	Phenylazo-Nitrosoresorcin. ²⁾
Azogruppe		
Isonitrosogruppe	}	Dinitrosoresorcin ³⁾ .
Isonitrosogruppe		

Mülhausen i./E. École de chimie.

571. St. v. Kostanecki: Ueber die isomeren Phenyl-disazoresorcin.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie ich vor einem Jahre gezeigt habe⁴⁾, kommt dem Dinitrosoresorcin und demnach auch dem daraus entstehenden Diamidoresorcin die benachbarte und nicht die früher angenommene symmetrische Stellung der Substituenten zu. Dasselbe Diamidoresorcin erhält man, wie ich in der vorstehenden Mittheilung nachgewiesen habe, auch bei der Reduction der Verbindungen, welche bei der Einführung einer Azogruppe und einer Isonitrosogruppe in das Resorcin entstehen, in denen also ebenfalls die substituierenden Gruppen in Nachbarstellung zu einander sich befinden.

Anders und mannigfaltiger gestalten sich die Stellungsverhältnisse, wenn zwei Azogruppen in das Resorcinmolekül eintreten.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 880; XX, 3137; vgl. die folgende Mittheilung.

²⁾ Diese Mittheilung Seite 3109.

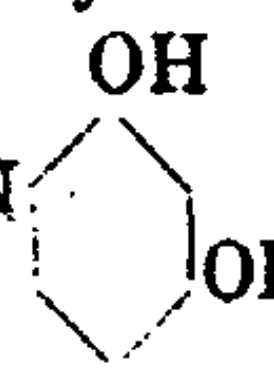
³⁾ Diese Berichte VIII, 631; XX, 3137.

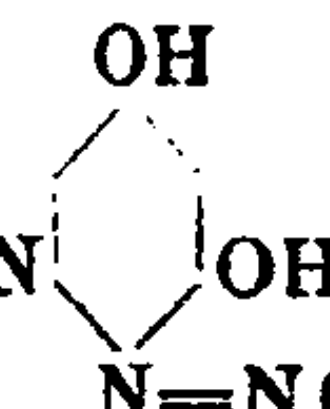
⁴⁾ Diese Berichte XX, 3133.

Es war nämlich von Liebermann und mir¹⁾ bei der Darstellung des Phenylazoresorcins als Nebenproduct eine Disazoverbindung (γ -Phenyldisazoresorcin) isolirt worden, in welcher, wie ich bereits mitgetheilt habe²⁾, die substituierenden Gruppen benachbart zu einander stehen.

Andererseits hat aber Wallach³⁾ bei der Einführung einer zweiten Azogruppe in das Phenylazoresorcin als Hauptproduct ein isomeres (α) Phenyldisazoresorcin erhalten, neben einer kleinen Menge eines Azokörpers, welchen dieser Forscher, der Analyse nach, ebenfalls als Phenyldisazoresorcin (β) anspricht.

Nachdem nun die Constitution des benachbarten Phenyldisazoresorcins festgestellt worden war, blieb für das Wallach'sche (α) Phenyldisazoresorcin, wenn es in der That ein nach dem Schema $C_6H_2R_2(OH)_2$ constituirtes Phenyldisazoresorcin ist, nur die symme-

trische Constitution $C_6H_5N=N$  übrig; denn die andere noch

theoretisch mögliche Formel $C_6H_5N=N$  ⁴⁾ besitzt eine

Azogruppe (bei unbesetzter Para- und Orthostellung) in Metastellung zu den Hydroxylen, was nach unseren bisherigen Erfahrungen sehr unwahrscheinlich ist.

Um die allerdings sehr wahrscheinliche Wallach'sche Annahme, dass sein α -Phenyldisazoresorcin zwei Azogruppen in dem Resorcin-kerne besitzt, streng zu beweisen, wurde es mit Zinn und Salzsäure reducirt. Es zeigte sich, dass es glatt in Anilin und in ein Diamidoresorcin gespalten wird, welches, da es von dem benachbarten Diamidoresorcin verschieden, symmetrischen Bau besitzen dürfte.

In der That sind augenblicklich alle noch möglichen Zweifel betreffs seiner Constitutionsformel gehoben, seitdem es den Hrn. Nietzki und Schmidt⁵⁾ gelungen ist, dieses Diamidoresorcin in

¹⁾ Diese Berichte XVII, 880.

²⁾ Diese Berichte XX, 3136.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2816.

⁴⁾ Diese Formel würde für das nur in sehr geringer Menge auftretende β -Phenyldisazoresorcin übrig bleiben; kann jedoch als dessen Formel nicht gelten, da die Reductionsproducte des β -Phenyldisazoresorcins unbekannt sind.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 2374.

Dioxychinon und alsdann in Nitranillsäure  überzu-
führen.

Symmetrisches Diamidoresorcin, $C_6H_2(NH_2)_2(OH)_2$.

Die Isolirung des symmetrischen Diamidoresorcins geschah auf die in der vorstehenden Mittheilung beim benachbarten Diamidoresorcin angegebene Weise.

Sehr charakteristisch für das symmetrische Diamidoresorcin ist sein Sulfat. Ueberhaupt sei hier hervorgehoben, dass sich die Sulfate ganz vorzüglich zur Reindarstellung und zur Charakterisirung der Diamidoresorcine eignen.

Das Sulfat des symmetrischen Diamidoresorcins ist bedeutend schwerer löslich als dasjenige des benachbarten Diamidoresorcins. Es krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in Nadeln, welche bei 105° zwei Molekül Krystallwasser verlieren.

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$
	I.	II.	
H_2O	13.22	13.15	13.13 pCt.

Das Sulfat des benachbarten Diamidoresorcins erleidet dagegen, wie bereits *Fitz* gefunden hat, nur einen Wasserverlust von 10 pCt., welcher $1\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser entspricht.

Eine weitere bequeme Unterscheidungsart der beiden isomeren Diamidoresorcine giebt ihr Verhalten gegen verdünnte Eisenchloridlösung.

Die symmetrische Verbindung färbt sich mit diesem Reagens fuchsinroth, das benachbarte dagegen blau.

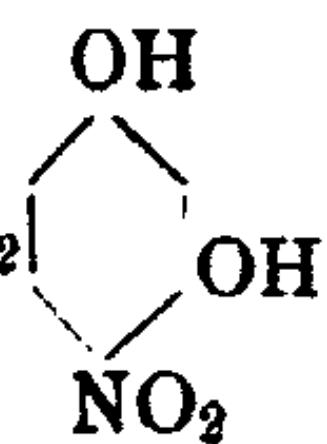
Einige Eigenschaften des symmetrischen Diamidoresorcins deuteten darauf hin, dass es identisch mit dem von *Typke*¹⁾ beschriebenen Isodiamidoresorcin (erhalten aus einem Dinitroresorcin) sein könnte. *Typke* erwähnt nämlich bei der Beschreibung seiner Verbindung die fuchsinrothe Färbung mit Eisenchlorid, ferner hebt er die Schwerlöslichkeit ihres Chlorhydrats und die Bildung eines Imidkörpers mit Oxydationsmitteln hervor. Alle diese Eigenschaften besitzt auch das obige Diamidoresorcin. Um aber die Identität sicher zu beweisen, wurde das Isodiamidoresorcin von *Typke* nach seinen Angaben dargestellt und alsdann in das Sulfat übergeführt. Es gab dasselbe schwer lösliche Salz, das bei 105° getrocknet, denselben Wasserverlust,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 552.

wie das aus dem symmetrischen Phenylidisazoresorcin dargestellte Diamidoresorcin, erlitt.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2H_2SO_4 + 2H_2O$
H_2O	13.26	13.13 pCt.

Hiernach kommt also dem sogenannten Isodinitroresorcin ebenfalls

die symmetrische Constitutionsformel NO_2  zu.

Darstellung der isomeren Phenylidisazoresorcine.

Nachdem die Constitution der beiden isomeren Phenylidisazoresorcine ermittelt war, entstand die Frage, welchem Umstande das benachbarte Phenylidisazoresorcin seine Entstehung verdankt, wenn es sich als Nebenproduct bei dem vom Typke¹⁾ und von Liebermann und mir²⁾ eingeschlagenen Darstellungsverfahren des Phenylazoresorcins bildet. Die Feststellung der wahren Ursache erschien für die Kenntniss der Azoverbindungen von Wichtigkeit, da hier der bisher nur ausnahmsweise constatirte³⁾ Fall vorlag, dass die Azogruppe bei unbesetzter Parastellung in die Orthostellung eingreift.

Die angestellten Versuche ergaben bald die Bedingungen, unter welchen die zweite Azogruppe entweder regelrecht in die Parastellung zum Hydroxyl eintritt, oder abnorm die Orthostellung besetzt.

Der Grund für dieses wechselnde Verhalten der Azogruppen liegt in der Art des bei der Reaction vorhandenen Alkalis. Es gelingt, den Process nach Belieben in der einen oder in der anderen Richtung verlaufen zu lassen, wenn man in folgender Weise verfährt.

Setzt man zu einer fertig diazotirten Lösung von 2 Molekülen Anilin 1 Molekül Resorcin hinzu und giesst das Gemisch in verdünntes überschüssiges Alkali ein, so entsteht das symmetrische Phenylidisazoresorcin, welches von Wallach bei der successiven Einwirkung von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid auf 1 Molekül Resorcin in alkalischer Lösung erhalten wurde.

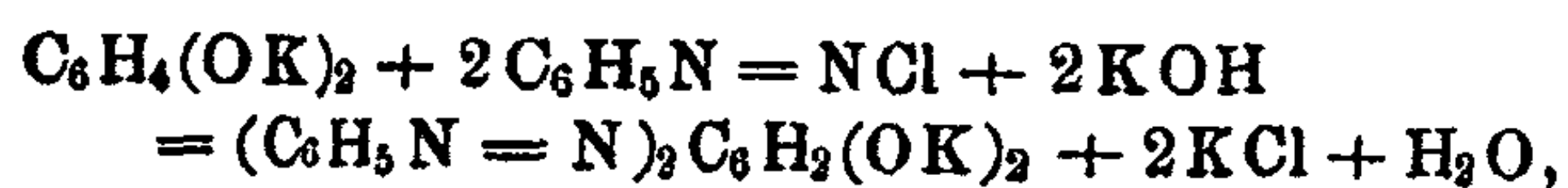
Trägt man aber das Gemisch von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid und von 1 Molekül Resorcin in eine Lösung von Natriumacetat oder in Sodalösung ein, so entsteht das isomere benachbarte Phenylidisazoresorcin.

¹⁾ Diese Berichte X, 1577.

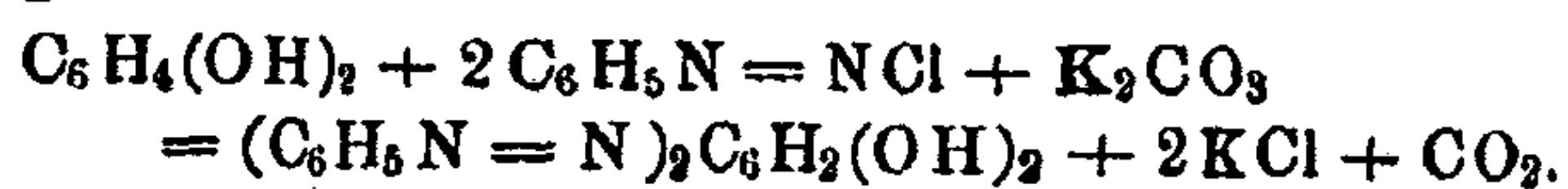
²⁾ l. c.

³⁾ Friedländer, Fortschritte der Theerfabrikation S. 345; Will, diese Berichte XX, 1121.

Die Bildung der isomeren Disazoverbindung verläuft also nach der Gleichung:



diejenige der benachbarten Disazoverbindung dagegen gemäss der Gleichung:



Dieser Befund giebt uns eine ergiebige Darstellungsmethode des bisher nur als Nebenproduct auftretenden benachbarten Phenyl-disazoresorcins an die Hand.

Man verfähre folgendermaassen:

2 Moleküle Anilin werden in 5 Molekülen verdünnter Salzsäure gelöst und mit Natriumnitritlösung diazotirt. Sobald man sich mit Jodkaliumstärkepapier überzeugt hat, dass alles Anilin vollständig diazotirt und dass keine salpetrige Säure im Ueberschusse ist, setzt man eine Lösung von 1 Molekül Resorcin zu der Diazolösung hinzu. Man trägt nun das Gemisch in eine verdünnte Soda- oder Natriumacetatlösung ein, lässt die Reaktionsmasse einige Zeit unter häufigem Umrühren stehen, bis eine abfiltrirte Probe bei Resorcinzusatz keinen Niederschlag mehr giebt, bis also alles Diazobenzolchlorid auf das Resorcin eingewirkt hat¹⁾, filtrirt alsdann den Niederschlag ab, der nun ausgewaschen, getrocknet und aus Chloroformalkohol umkrystallisirt wird.

Die Eigenschaften dieses Körpers und seine Unterscheidungsmerkmale von der isomeren Verbindung sind bereits in der oben erwähnten Arbeit von Liebermann und mir angegeben.

Daselbst ist auch die eigenthümliche Geschichte dieses Körpers, wonach er bei Einhaltung derselben Vorschrift einmal erhalten wurde, ein andermal wieder nicht, erwähnt, welche nun ihre Erklärung findet.

Das Resorcin bildet nämlich sehr leicht Disazoverbindungen, eine Eigenschaft, die mit der leichten Aufnahme zweier Isonitrosogruppen sehr wohl zu vergleichen ist. Es kann deshalb bei der Darstellung des Phenylazoresorcins, je nach den Copulationsbedingungen, die eine oder die andere Disazoverbindung entstehen, wenn Diazobenzolchlorid, auch nur für kurze Zeit, im Ueberschusse gegenüber dem Resorcin vorhanden ist. Um also die Bildung dieser Nebenproducte zu vermeiden, wäre bei der Darstellung des Phenylazoresorcins durch

¹⁾ Bei Anwendung von Natriumacetat bleibt meist etwas Diazobenzolchlorid unangegriffen; man erhält aber in diesem Falle die Azoverbindung nach einmaligem Umkrystallisiren aus Chloroformalkohol in ganz vorzüglicher Reinheit.

mechanisches Mischen für die möglichst gleichmässige Vertheilung eines Moleküls Diazobenzolchlorids auf ein Molekül Resorcin Sorge zu tragen. Dies darf man umsomehr nicht aus dem Auge verlieren, wenn man in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung arbeitet, wo die Farbstoffbildung langsam erfolgt und wo man das Gemisch der Diazolösung und des Resorcins längere Zeit stehen lässt.

Folgendes Darstellungsverfahren des Phenylazoresorcins wäre also dem in der Literatur so häufig empfohlenen Arbeiten in neutraler Lösung vorzuziehen.

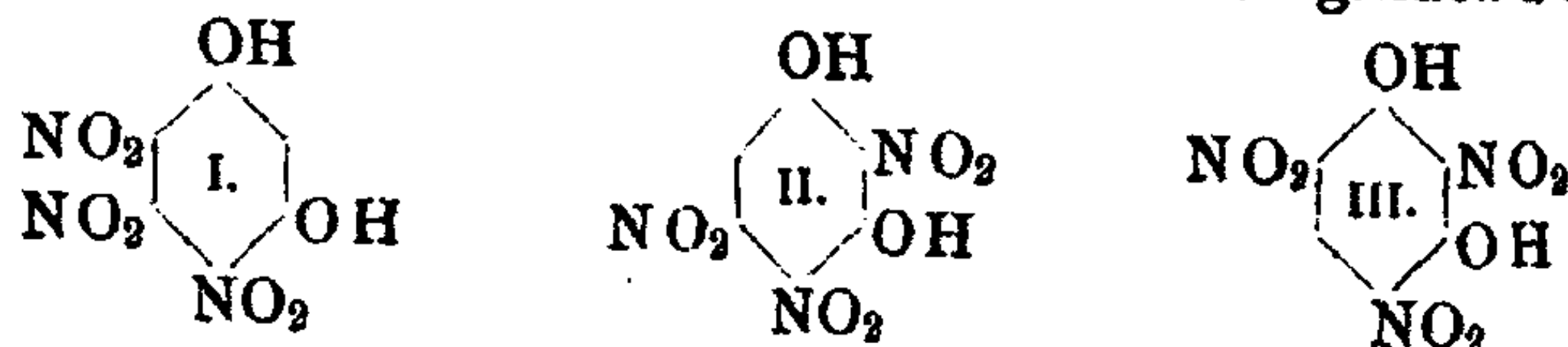
1 Molekül salzsaures Anilin wird diazotirt und zu der fertig diazotirten Lösung 1 Molekül Resorcin hinzugesetzt. Dieses Gemisch trägt man in verdünntes überschüssiges Alkali in dünnem Strahle unter gutem Umrühren ein. Sobald alles eingetragen ist, wird das Phenylazoresorcin mit einer Säure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man kann auf diese Weise leicht die theoretische Ausbeute an Monophenylazoresorcin erhalten.

Mülhausen i/E. École de chimie.

572. St. v. Kostanecki und Boleslaw Feinstein: Zur Constitution der Styphninsäure.

(Eingegangen am 20. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Alle drei für ein Trinitroresorcin theoretisch möglichen Formeln



hat man bereits nacheinander für die Styphninsäure vorgeschlagen.

Die Formel I. wurde von Bantlin¹⁾, alsdann von Benedikt²⁾ der Styphninsäure zuertheilt, die Formel II. hat Henriques³⁾ in Vorschlag gebracht und endlich wurde die dritte Formel von Nölting und Collin⁴⁾ aufgestellt. Die beiden letztgenannten Forscher sind zu dieser Formel durch die Anwendung der Laubenheimer'schen

¹⁾ Diese Berichte XI, 2104.

²⁾ Diese Berichte XVI, 668.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 342.

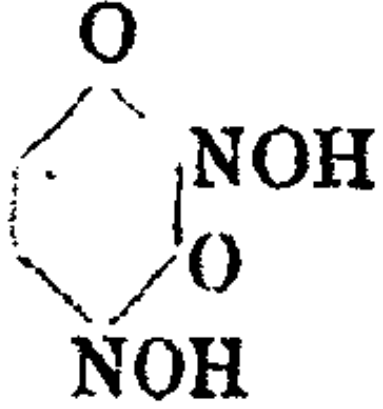
⁴⁾ Diese Berichte XVII, 260.

Reaction auf den Styphninsäureäther gekommen. Beim Erhitzen mit Ammoniak wurde keine Nitrogruppe als Nitrit abgespalten, sondern glatt Trinitro-*m*-phenylendiamin¹⁾ erhalten; es konnten also in der Styphninsäure keine benachbarten Nitrogruppen vorhanden sein.

Ogleich nun bisher Ausnahmen für das Eintreten der Laubenheimer'schen Reaction nicht bekannt sind, wurde dennoch der Nölting-Collin'sche Beweis nicht genügend beachtet. So wird z. B. in der neuen Auflage des Handbuchs von Beilstein die in der ersten Auflage bereits vermuthete symmetrische Formel wieder verlassen und die Formel II. für die Styphninsäure angegeben.

Die vorstehenden Arbeiten des Einen von uns über Resorcin-derivate boten uns Gelegenheit, die für die Styphninsäure möglichen Formeln noch einmal zu discutiren und einen Beweis für die Richtigkeit der Formel III. beizubringen.

Was zunächst die Formel I. anbetrifft, so kann dieselbe schon deshalb nicht in Betracht kommen, da sie das Entstehen der Styphninsäure aus dem Dinitrosoresorcin resp. aus dem entsprechenden Dinitrosoresorcin jetzt nicht mehr demonstriert. Das Dinitrosoresorcin geht nämlich nach Fitz²⁾ beim Erwärmen selbst mit sehr verdünnter Salpetersäure mit der grössten Leichtigkeit in Styphninsäure über, so dass Benedikt und Hübl³⁾ diese Reaction als eine sehr bequeme Darstellungsweise der Styphninsäure bezeichnen. Die Styphninsäure muss also zwei Nitrogruppen an denselben Stellen des Resorcinmoleküls besitzen, an welchen die beiden Isonitrosogruppen im Dinitrosoresorcin sich befinden. Da nun dem Dinitrosoresorcin die

benachbarte⁴⁾ Stellung der Substituenten  zukommt, so

muss auch die Styphninsäure eine Nitrogruppe zwischen den beiden Hydroxylen besitzen. Die Formel I. hat aber diese Stelle unbesetzt, mithin kann die Styphninsäure ihr nicht entsprechen.

Es können also nur die Formel II. und III. für die Styphninsäure in Betracht kommen. Folgende Thatsachen sprechen nun für die symmetrische Formel.

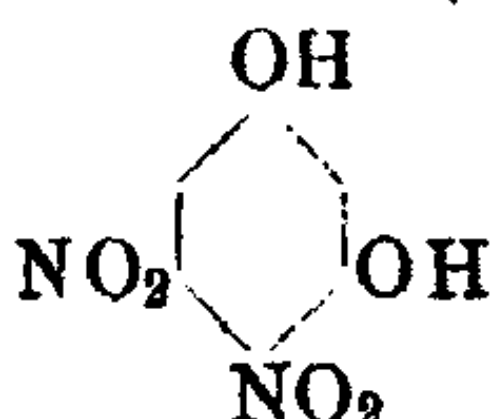
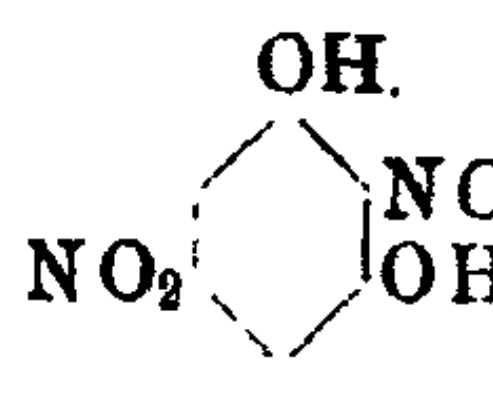
¹⁾ Dieselbe Ueberführung des Styphninsäureäthers in Trinitrophenylendiamin ist neuerdings wieder von Baar (diese Berichte XXI, 1546) veröffentlicht worden, welcher die Versuche von Nölting und Collin wohl übersehen hatte.

²⁾ Diese Berichte VIII, 631.

³⁾ Monatsh. für Chemie 2, 326.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 3138.

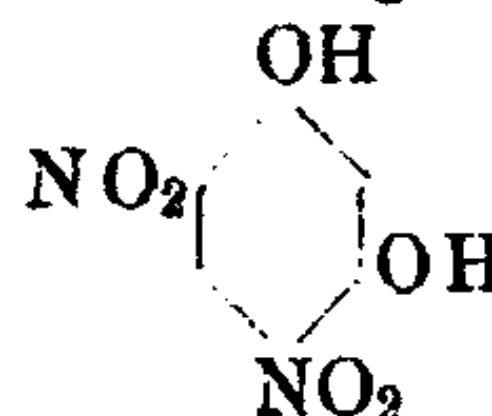
Benedikt und v. Hübl haben aus der Styphninsäure durch Elimination einer Nitrogruppe ein Isodinitroresorcin erhalten, welches verschieden von dem durch Oxydation des Dinitroresorcins erhaltenen (also benachbarten) Dinitroresorcin ist. Nimmt man für die Styphninsäure die Formel II. an, so müsste dieses Isodinitroresorcin entweder

die Formel  oder die Formel  haben. Hat

die Styphninsäure dagegen die von Nölting und Collin angegebene

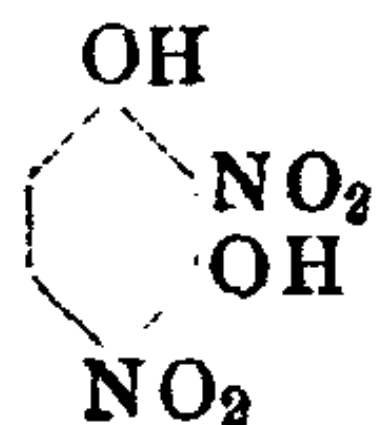
Formel III., so würde dem Isodinitroresorcin die Formel  entsprechen.

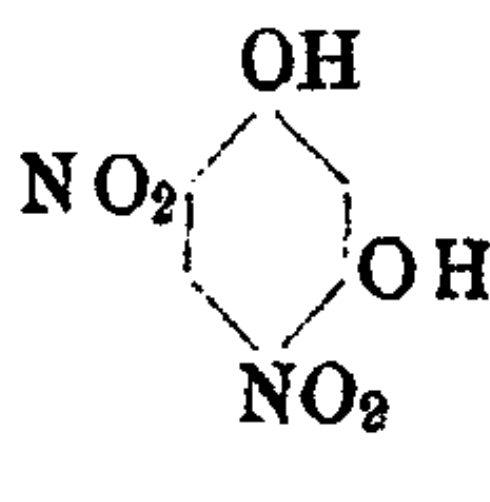
Nun hält aber Benedikt¹⁾ das Isodinitroresorcin für identisch mit dem von Typke²⁾ erhaltenen Dinitroresorcin, welchem, wie in der vorstehenden Arbeit gezeigt worden ist, die symmetrische Con-

stitutionsformel  zukommt. Diese Thatsache lässt sich

also nur mit der Formel III. für die Styphninsäure in Einklang bringen.

Um aber diese Ansicht ausser jeden Zweifel zu stellen, haben

wir es unternommen, sowohl das benachbarte  als auch das

symmetrische Dinitroresorcin  in Styphninsäure überzuführen.

Der erste Theil dieser Aufgabe war nur eine Wiederholung der in der Litteratur bereits beschriebenen³⁾ Umwandlung des benachbarten Dinitroresorcins in Styphninsäure. Wir wollen also hier nur erwähnen, dass wir bei dieser Gelegenheit eine ergiebige und bequeme Darstellungsmethode des benachbarten Dinitroresorcins kennen gelernt haben.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 668.

²⁾ Diese Berichte XVI, 551.

³⁾ Monatsh. für Chemie 2, 326 und 6, 316.

Fitz hat sich vergeblich bemüht, das Dinitrosoresorcin zu Dinitroresorcin durch Salpetersäure zu oxydiren; er erhielt stets die Styphninsäure. Die Oxydation zu Dinitroresorcin gelang später Benedikt und Hübl durch Anwendung der gasförmigen salpetrigen Säure auf in Aether aufgeschlämmtes Dinitrosoresorcin. Es erschien uns aber wahrscheinlich, dass die Salpetersäure sich hier dennoch als Oxydationsmittel anwenden lassen würde, wenn man sie in der Kälte einwirken liesse, wie es Stenhouse und Groves¹⁾ beim Orcin und der Eine²⁾ von uns beim Cresorcin mit Erfolg gethan haben. Der Versuch hat in der That gezeigt, dass sich die Stenhouse-Groves'sche Methode sehr gut zur Darstellung des Dinitroresorcins eignet. Es wurde genau nach der von diesen Forschern angegebenen Vorschrift gearbeitet und das erhaltene Rohprodukt aus heissem Wasser umkrystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung ergab Zahlen, die sehr gut für ein Dinitroresorcin stimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$
N	14.04	14.00 pCt.

Sein Schmelzpunkt lag bei 142° ; beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ging es glatt in Styphninsäure über.

Ehe wir das symmetrische Dinitroresorcin in Styphninsäure überführten, analysirten wir die dazu bestimmten Präparate der Dinitroverbindung, wobei die erwarteten Zahlen gefunden wurden.

	Gefunden		Ber. für $C_6H_2(NO_2)_2(OH)_2$
	I.	II.	
N	14.08	13.99	14.00 pCt.

Da nach Benedikt und Hübl concentrirte kochende Salpetersäure symmetrisches Dinitroresorcin nicht in das Trinitroderivat überführt, wurde die fein gepulverte Dinitroverbindung mit Salpeterschwefelsäure im Ueberschusse übergossen, und entweder gelinde erwärmt (Analyse I), oder auch bei Anwendung sehr concentrirter Säuren in der Kälte stehen gelassen (Analyse II). Das mit Wasser ausgefällte Nitroproduct wurde einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und analysirt. Es gab Zahlen, welche beweisen, dass sich ein Trinitroresorcin gebildet hat.

	Gefunden		Ber. für $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$
	I.	II.	
N	17.33	17.00	17.14 pCt.

Der Schmelzpunkt der analysirten Präparate lag richtig bei 175° . Mit Silberoxyd gekocht, lieferte die so erhaltene Styphninsäure das charakteristische Silbersalz, welches sich von dem leicht zersetzbaren

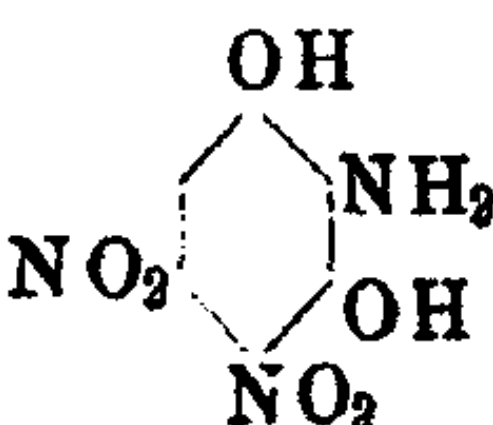
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 358.

²⁾ Diese Berichte XX, 3138.

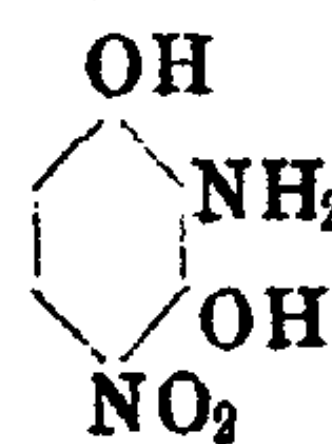
bräunlich-rothen Silbersalz des symmetrischen Dinitroresorcins deutlich unterscheidet

Den beiden eben beschriebenen Entstehungsweisen der Styphninsäure nach muss für dieselbe die Nölting-Collin'sche Formel angenommen werden.

Der von Benedikt und Hübl erhaltenen Styphnaminsäure würde

alsdann die Formel  zukommen, da jene beim Eliminiren

der Amidogruppe das symmetrische Dinitroresorcin liefert. Dem gleichfalls von diesen Forschern durch partielle Reduction des benachbarten Dinitroresorcins erhaltenen Nitroamidoresorcins, muss die Formel

 zuertheilt werden, denn beim Eliminiren der Amidogruppe

und gleichzeitigem Nitriren wird ebenfalls das symmetrische Dinitroresorcin gebildet.

Mülhausen i./E. École de chimie.

573. Paul Friedländer und P. Welms: Zur Kenntniss des Dimethyl- und Diäthyl- α -naphtylamins.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

[Eingegangen am 2. November.]

Die dem Dimethyl- und Diäthylanilin entsprechenden Verbindungen der Naphthalinreihe, das Dimethyl- und Diäthyl- α -naphtylamin sind bisher nur sehr flüchtig untersucht. Landshoff¹⁾ erhielt das Dimethyl- α -naphtylamin bei der Einwirkung von Jodmethyl auf α -Naphtylamin, Hantzsch²⁾ durch Erhitzen von salzsaurem Naphtylamin mit Methylalkohol. B. Smith³⁾ stellte Diäthyl-naphtylamin aus Naphtylamin, Bromäthyl und Alkohol dar und beschrieb die Reactions-

¹⁾ Diese Berichte XI, 638.

²⁾ Diese Berichte XIII, 4348.

³⁾ Journ. chem. Soc. 41, 180.

producte desselben mit Chlorkohlenoxyd. Darstellung wie Verhalten dieser letzteren Verbindung sind in hohem Grade auffallend. Wir haben deshalb die Versuche von B. Smith wiederholt und auch die Dimethylverbindung etwas eingehender untersucht. Nachstehend theilen wir zunächst diejenigen Reactionen mit, in denen sich beide Verbindungen den entsprechenden Anilinderivaten an die Seite stellen. Doch ergeben sich auch hier schon Unterschiede im Verhalten, die zur Beurtheilung der Bindungsverhältnisse im Naphtalinkern von Interesse sind.

Dimethyl- α -naphtylamin $C_{10}H_7N(CH_3)_2$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt nahezu quantitativ nach den Angaben von Hantzsch (l. c.). Salzsaures α -Naphtylamin wurde mit etwas mehr als 2 Molekülen Holzgeist 6—8 Stunden im Autoclaven auf 170° erhitzt (Maximaldruck 30—35 Atmosphären), das flüssige Reactionsproduct nach dem Uebersättigen mit Natronlauge und Abheben des Oels entweder über freiem Feuer oder mit gespanntem Dampf übergetrieben (Dimethylnaphtylamin ist ziemlich schwer mit Wasserdämpfen flüchtig) und einmal unter Zusatz von etwas Essigsäureanhydrid fractionirt. Man erhält so ein wasserhelles Oel, das sich an der Luft allmählig braun färbt, eine schwach violette Fluorescenz zeigt und bei $272\text{--}274^\circ$ (uncorrigirt) (Nöltling¹⁾ $266\text{--}267^\circ$, die Angabe von Landshoff 297° scheint auf einem Druckfehler zu beruhen) siedet. Es besitzt ein auffallend starkes Brechungsvermögen (für Natriumlicht 1.624) und ist wenig schwerer als Wasser (specifisches Gewicht 1.0423 bei 20°), in dem es sich nur unbedeutend löst. Mit Essigsäureanhydrid erwärmt es sich ebenso wenig wie Dimethylanilin. Mit Schwefelsäure und Salzsäure bildet es leicht lösliche Salze. Dies Hydrochlorat vereinigt sich in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid, Chlorzink und Chlorkadmium zu Doppelsalzen, die in langen seideglänzenden weissen Nadeln krystallisiren. Das Platindoppelsalz scheidet sich in gelbrothen Blättchen aus, die die Zusammensetzung $(C_{10}H_7N(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4$ besitzen.

	Gefunden	Berechnet
Pt	25.77	25.84 pCt.

Ferrocyankalium fällt aus heisser verdünnter Lösung einen unlöslichen krystallinischen Niederschlag, der sich an der Luft schnell blau färbt, mit Jodmethyl vereinigt sich die Base bei längerem Stehen schon in der Kälte zu dem von Landshoff (l. c.) beschriebenen Jodmethylat.

Amidodimethylnaphtylamin (α_1 , α_4) $C_{10}H_7NH_2N(CH_3)_2$.

Dies Paraamidoderivat der Base lässt sich nach zwei verschiedenen Methoden gewinnen: durch Reduction der weiter unten beschriebenen

¹⁾ Diese Berichte XII, 2306.

Nitrosoverbindung und durch Spaltung der Azokörper, welche sich in normaler Weise durch Vereinigung von Diazoverbindungen mit Dimethylnaphtylamin bilden. So entsteht auf Zusatz eines Moleküls Diazosulfanilsäure zu einer essigsäuren Lösung der Base quantitativ Benzolsulfosäureazodimethylnaphtylamin als blauschwarzer Niederschlag, der sich in heissem Wasser schwierig mit rothvioletter, leicht in Alkalien mit rothbrauner Farbe löst und aus heisser alkalischer Lösung durch Säuren in stahlblauen glänzenden Nadelchen abgeschieden wird. Ein Barytsalz von der Formel $(C_{16}H_6N(CH_3)_2N:NC_6H_4SO_3)_2Ba$ fällt aus heisser ammiakalischer Lösung auf Zusatz von Chlorbaryum in schwerlöslichen gelbrothen schimmernden Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	16.03	16.22 pCt.

Beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure geht dieser dem Helianthin entsprechende Azofarbstoff unter völliger Entfärbung in Lösung. Nach dem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus Sulfanilsäure und dem Chlorzinn doppelsalz des Amidodimethylnaphtylamins besteht; letzteres lässt sich daraus nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Aether extrahiren; es bleibt nach dem Verdampfen desselben als gelblich gefärbtes Oel zurück, das wir bisher noch nicht in krystallisirtem Zustande erhalten konnten. Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, aus dem sie sich ölig abscheidet, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in verdünnten Mineralsäuren. An der Luft oxydirt sie sich schnell zu einer blaugrünen harzigen Masse. Auch Platinchlorid wirkt in salzsaurer Lösung oxydirend. Wir stellten deshalb behufs Analyse durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat dar, welches sich schwer in Aether, Ligroin und Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig löst und in spitzen Blättchen krystallisirt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_6NHC_2H_3ON(CH_3)_2$
C	73.24	73.64 pCt.
H	7.26	7.03 »
N	12.37	12.37 »

Die Verbindung schmilzt bei $194-195^{\circ}$, löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und liefert ein schwerlösliches Platindoppelsalz. Von starker Schwefelsäure wird sie beim Kochen verseift.

Nitrosodimethyl- α -naphtylamin $C_{10}H_6NON(CH_3)_2$ ($\alpha^1\alpha^4$).

17 g Dimethylnaphtylamin wurden in 30 ccm Salzsäure gelöst und nach Zusatz von etwas Eis langsam unter Umrühren mit einer concentrirten Lösung von 7 g Natriumnitrit versetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt die anfangs braungelbe Flüssigkeit zu einem Brei feiner

hellgelber Nadeln, welche abgesaugt, in Alkohol in der Kälte gelöst und mit Aether ausgefällt wurden. Die Substanz, in welcher aller Wahrscheinlichkeit nach das salzsaure Nitrosodimethylnaphtylamin vorliegt, gab bei der Analyse nur annähernd stimmende Zahlen. Ihr Verhalten ist folgendes. Sie löst sich leicht in wenig Wasser mit schwach gelber Farbe, die beim Verdünnen in Folge von Dissociation intensiver wird; auf Zusatz von wenig Salzsäure wird die Flüssigkeit wieder heller. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein schwer lösliches Doppelsalz, das der Formel $(C_{10}H_6NON(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4$ zu entsprechen scheint.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.40	24.01 pCt.

Die wässrige Lösung trübt sich beim Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur und scheidet nach einiger Zeit einen braungelben Niederschlag ab. Aus der Lösung in Alkohol, von welchem die Verbindung auch in der Kälte leicht aufgenommen wird, scheiden sich ebenfalls nach kurzem Stehen braungelbe Nadeln ab. Die Flüssigkeit enthält salzsaures Dimethylamin, die Ausscheidung besteht in beiden Fällen aus reinem α -Nitroso- α -naphtol, das durch seine Löslichkeit in Alkalien, durch seinen Schmelzpunkt etc. als solches charakterisirt wurde. Dieselbe Zersetzung erleidet die Substanz noch schneller beim Behandeln mit Alkalien. Auf Zusatz von verdünnter Sodalösung oder essigsaurem Natron zur salzsauren Lösung fällt zunächst ein öliges allmählich erstarrender braungelber Niederschlag (freies Nitrosodimethylnaphtylamin), welcher indessen schnell Dimethylamin entwickelt und in Nitrosonaphtol übergeht. Reduktionsmittel (Zinnchlorür) führen das Nitrosodimethylnaphtylamin in das oben beschriebene Amidodimethylnaphtylamin über, das durch Umwandlung in seine Acetylverbindung als solches identificirt wurde.

Dieses Verhalten, sowie einige andere später zu besprechende Reactionen, berechtigen zu der Annahme, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylnaphtylamin in der That ein Paranitrosoderivat entsteht. Bemerkenswerth ist bei der Verbindung im Vergleich mit Nitrosodimethylanilin die Leichtigkeit, mit welcher der Dimethylaminrest schon in saurer Lösung durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Dimethylnaphtylamin-carbonsäure
 $C_{10}H_6COOHN(CH_3)_2$ ($\alpha^1\alpha^4$).

Chlorkohlenoxyd wirkt auf Dimethylnaphtylamin bereits in der Kälte langsam ein; bei $60-70^\circ$ verläuft die Reaction glatt. 2 Moleküle der Base wurden mit 1 Molekül Chlorkohlenoxyd gemischt und im zugeschmolzenen Rohr 3-4 Stunden auf $60-70^\circ$ erhitzt, das feste Reactionsproduct mit Natron übersättigt, unangegriffenes Dimethyl-

naphtylamin durch Aether entfernt und aus der alkalischen Lösung die entstandene Carbonsäure durch Essigsäure gefällt. Dieselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, spiessigen Nadeln vom Schmp. 163—165° und gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	73.10	72.49 pCt.
H	6.26	6.05 »

Die Säure löst sich sowohl in Alkalien, wie in verdünnten Mineralsäuren leicht auf und giebt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz von der Zusammensetzung:



	Gefunden	Berechnet
Pt	23.35	23.19 pCt.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Eeden sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schlecht. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten Ammoniak und hinterlässt freie Säure. Kupfer und Silbersalz wurden als schwerlösliche amorphe Niederschläge erhalten, die sich beim Erwärmen zersetzen.

Die Carboxylgruppe befindet sich zum Dimethylaminrest höchst wahrscheinlich in der Parastellung. Die Säure vereinigt sich mit Diazverbindungen, wie Diazobenzolsulfosäure, in alkalischer Lösung sehr leicht zu Azofarbstoffen, dieselben sind jedoch mit den aus Dimethylnaphtylamin darstellbaren identisch. Die aus Sulfanilsäure dargestellte Azosäure zeigte nach der Analyse ihres Baryumsalzes dieselbe Zusammensetzung wie die oben beschriebene, so dass die Azogruppe bei der Combination die Carboxylgruppe einfach zu eliminiren scheint.

Brom-, Nitro- und Sulfoderivate des Dimethylnaphtylamins.

Die eisessigsäure Lösung des Dimethylnaphtylamins erwärmt sich auf Zusatz von 1 Molekül Brom (ein Ueberschuss wirkt oxydirend und verharzend) stark und gesteht beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von bromwasserstoffsäurem Monobromdimethylnaphtylamin, welches aus Wasser unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure in quadratischen, silberglänzenden Blättchen krystallisirt erhalten wird. Die freie Base ist ein schweres in der Kälte nicht erstarrendes Oel, das sich gegen 260° unter lebhafter Reaction zersetzt (vergl. das analoge Verhalten des *p*-Bromdimethylanilins) und ein bedeutendes Refraktionsvermögen (für Natriumlicht 1.650) besitzt. Mit Diazverbindungen vereinigt sich die Base nicht, weshalb sich vermuthlich das Bromatom zum Stickstoff in der Parastellung ($\alpha^1 \alpha^4$) befindet. Das schwer lösliche Platindoppelsalz gab folgende Zahlen.

	Gefunden	Ber. f. $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$
Pt	21.60	21.41 pCt.

Eine Monosulfosäure des Dimethylnaphtylamins,



bildet sich bei gelindem Erwärmen der Base mit rauchender Schwefelsäure oder beim Erhitzen derselben mit 4 Theile concentrirter auf 150° . Sie bildet farblose, glänzende Blättchen, die in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt eine intensiv grüne Fluorescenz. Die Natrium-, Kalium-, Calcium- und Baryumsalze wurden als feinkrystallinische Niederschläge erhalten. Letzteres entspricht der Formel: $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{SO}_3]_2\text{Ba}$.

	Gefunden	Berechnet
Ba	21.78	21.52 pCt.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Dimethylnaphtylamin ist eine sehr energische und muss durch starke Verdünnung mit Eisessig und Abkühlen auf 0° gemässigt werden. Es bilden sich hierbei wesentlich 2 Nitroproducte vom Schmelzpunkt $87-88$ und $126-128^\circ$, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol von einander getrennt werden.

Die Untersuchung derselben ist noch nicht abgeschlossen.

Condensation von Dimethylnaphtylamin mit aromatischen Aldehyden.

Bittermandelöl reagirt mit Dimethylnaphtylamin unter denselben Bedingungen in derselben Weise wie mit Dimethylanilin. Es bildet sich unter Wasseraustritt Tetramethyldiamidodinaphtylphenylmethan. Als wasserentziehende Mittel wandten wir mit gleichem Erfolg festes Chlorzink und wasserfreie Oxalsäure an und erhitzen damit Benzaldehyd und Dimethylnaphtylamin (im Verhältniss von 1:2 Mol.) während einiger Stunden auf $110-120^\circ$. Nach dem Auskochen mit Wasser bleibt das Reactionsproduct als zähes Harz zurück, das sich in diesem Zustande leicht in Aether löst und nach Zusatz von Alkohol beim Verdunsten des Aethers in harzigen Krystallkrusten abscheidet. Zur weiteren Reinigung werden dieselben in möglichst wenig Benzol gelöst, und die Lösung mit Aether versetzt. Nach kurzem Stehen scheidet sich dann die Verbindung in schön ausgebildeten farblosen glänzenden Krystallen aus, welche bei $188-189^\circ$ schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \cdot [\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$
C	87.01	86.51 pCt.
H	6.80	6.99 »
N	6.67	6.51 »

Sie löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, Benzol, Schwefelkohlenstoff sowie in verdünnten Mineralsäuren. Aus salzsaurer Lösung fällt Platinchlorid ein schwer lösliches Doppelsalz von der Zusammensetzung $\left\{ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl} \end{array} \right\}_2 \text{PtCl}_4$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	15.03	15.02 pCt.

Auffallender Weise lässt sich die Verbindung unter den Bedingungen, unter welchen das analog zusammengesetzte Tetramethyldiamidotriphenylmethan in sein Carbinol, in Malachitgrün übergeht, nicht zu einem entsprechenden Farbstoff oxydiren. Bleisuperoxyd, Braunstein, Chloranil u. s. w. wirken nicht in der erwarteten Richtung; der Grund hierfür kann darin liegen, dass die genannten Oxydationsmittel den Naphtylaminrest leichter angreifen als den Methanrest oder aber, was sehr unwahrscheinlich ist, dass der Eintritt des Benzaldehyds in das Molekül des Dimethylnaphtylamins nicht in die Parastellung zum Stickstoff erfolgt.

Wir stellten uns deshalb nach den Angaben von Boesneck¹⁾ zunächst Dimethyl-*p*-amidobenzaldehyd dar und liessen denselben in derselben Weise wie Benzaldehyd auf Dimethylnaphtylamin einwirken. Das so erhaltene Hexamethyltriamidodinaphtylphenylmethan bildet nach passender Reinigung weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{CH} \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
C	83.60	83.72 pCt.
H	7.72	7.40 »
N	9.09	8.88 »

Auch diese Verbindung konnte bisher nicht in befriedigender Weise in Farbstoff übergeführt werden und dasselbe negative Resultat erhielten wir auch mit den Sulfosäuren obiger »Leukobasen«. Uebrigens lässt sich auch die Leukobase des Victoriablau's B, das Tetramethylphenyltriamidodiphenylnaphtylmethan, wie es scheint, nicht zurückoxydiren, so dass schon die Anwesenheit einer Naphtylamingruppe genügt, um die Oxydation vom Methanrest abzulenken.

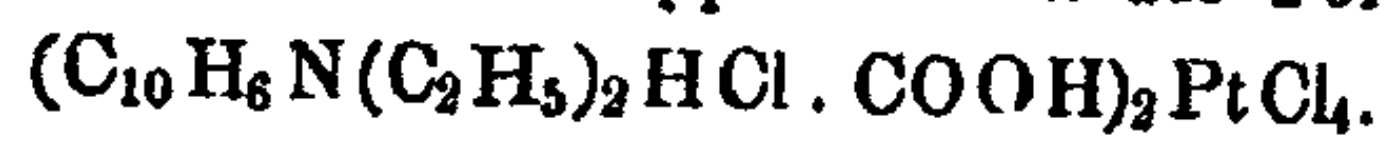
Diäthyl- α -naphtylamin.

B. Smith (loc. cit.) erhielt diese Verbindung durch Erhitzen von Naphtylamin mit $1\frac{1}{2}$ Th. Aethylbromid und Alkohol auf 120°. Nach unseren Erfahrungen bildet sich indessen unter den angegebenen Ver-

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1516.

bältnissen wesentlich Monoäthyl- α -naphtylamin, dessen Vorhandensein wohl die merkwürdigen Resultate erklärt, welche Smith bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf die Base erhielt. Man gewinnt die tertiäre Base leicht durch Erhitzen von Naphtylamin mit 2 Mol. Natron in wenig Wasser und der berechneten Menge Bromäthyl oder Jodäthyl auf 100—120°. Im letzten Falle bildet sich meist daneben etwas Triäthylnaphtylaminjodid $C_{10}H_7N(C_2H_5)_3J$, eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz, welche sich aus heissem Wasser ölig abscheidet und erst nach längerem Stehen zu schönen würfelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 98—100° erstarrt. Diäthylnaphtylamin wurde in derselben Weise gereinigt wie die Dimethylverbindung. Es ist ein wasserhelles an der Luft allmählich sich bräunendes Oel vom spec. Gew. 1.005 und Refraction $n_D = 1.592$, welches bei 283—285° (uncorr.) siedet. Sein in Wasser leicht lösliches Sulfat krystallisirt in vorzüglich ausgebildeten dicken Prismen.

Von Derivaten des Diäthylnaphtylamins stellten wir die Carbon säure durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd in derselben Weise dar, wie die oben beschriebene des Dimethylnaphtylamins. Sie bildet aus Alkohol umkrystallisirt weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 166° und liefert ein in Wasser schwer lösliches, in orangefarbenen spitzen Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz von der Formel



	Gefunden	Berechnet
Pt	21.67	21.74 pCt.

Die von Smith beschriebenen complicirten Verbindungen konnten wir nicht erhalten.

Ebenfalls durchaus analog dem Dimethylnaphtylamin liefert auch die Diäthylverbindung ein Nitrosoderivat, dessen Platindoppelsalz einen Platingehalt 22.65 ergab (berechnet 22.50), es vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, welche bei der Reduction Amidodiäthylnaphtylamin geben (Schmelzpunkt der Acetylverbindung $C_{10}H_8NHC_2H_5ON(C_2H_5)_2$ 160°), es wird von verdünnter Salpetersäure in stickstoffreiche Nitroproducte übergeführt u. s. w. Ueber diese Verbindungen sowie über einige andere Reactionen des Dimethylnaphtylamins werden wir demnächst berichten.

574. F. P. Treadwell und H. N. Stokes: Ueber eine Fehlerquelle bei der Benzolbestimmung in Gasgemengen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. November.)

Seit einiger Zeit mit der Analyse des Leuchtgases beschäftigt stiessen wir auf Einiges, welches uns erwähnenswerth erscheint. Im Jahre 1876 publicirte Berthelot¹⁾ eine Methode der Leuchtgasanalyse, welche darin besteht, dass er die Kohlensäure mittelst Kalilauge, die »schweren Kohlenwasserstoffe« (die der C_nH_{2n} - und C_nH_{2n-2} -Reihe) mittelst Bromwasser, das Benzol durch rauchende Salpetersäure, den Sauerstoff durch eine alkalische Lösung von Pyrogallol oder durch Phosphor, das Kohlenoxyd schliesslich durch Kupferchlorür absorhirt. Diese Methode ist auch von Clemens Winkler in seinem »Lehrbuch der technischen Gasanalyse« von 1885 empfohlen worden. Wir fanden, bei Anwendung von rauchender Salpetersäure²⁾, je nachdem wir das Gas kurz oder lange mit derselben schüttelten, ganz variirende Zahlen. In einem Leuchtgas, welches von Kohlensäure durch Kalilauge, von schweren Kohlenwasserstoffen durch rauchende Schwefelsäure befreit war, fanden wir durch Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür 12 pCt. Kohlenoxyd.

100 ccm des gleichen Gases, von Kohlensäure und schweren Kohlenwasserstoffen, wie oben angegeben, befreit, ergaben nach dem Schütteln mit rauchender Salpetersäure folgende Zahlen:

Volum des Gases frei von CO_2 und C_nH_{2n}	Dauer des Schüttelns mit rauchender Salpetersäure	Volum nach der Absorption	
97.3	5 Minuten	87.7	3.6 pCt.
—	10 »	86.0	5.3 »
—	15 »	83.6	7.7 »
—	20 »	82.2	9.1 »
—	25 »	81.2	10.1 »

Aehnliche Resultate erhielten wir bei allen von uns nach dieser Methode untersuchten Gase. Um zu ersehen, was von der rauchenden Salpetersäure aufgenommen worden war, prüften wir zunächst das Verhalten derselben zu Kohlenoxyd. Das Kohlenoxyd wurde aus Oxalsäure und Schwefelsäure bereitet, durch Kalilauge und

¹⁾ Compt. rond. 88, 1255.

²⁾ Wir benutzten zu dieser Untersuchung die Hempel'schen Apparate.

Phosphor von Kohlensäure und Sauerstoff befreit und dann mit rauchender Salpetersäure behandelt.

Volum des Gases (nach Absorption d. Kohlensäure und des Sauerstoffs)	Dauer der Behandlung mit rauchender Salpetersäure	Volum nach der Behandlung
69 ccm	7 Minuten	14.6 ccm
—	10 >	7.6 >
—	12 >	6.6 >

Das übrig bleibende Gas erwies sich als reiner Stickstoff. Es war also das Kohlenoxyd quantitativ absorbirt worden.

Schon im Jahre 1871 gab Hasenbach ¹⁾ an, dass Kohlenoxyd durch Untersalpetersäure zum Theil zu Kohlensäure oxydirt wird, zum Theil aber sich mit derselben zu einer sehr flüchtigen, durch Wasser zersetzbaren Verbindung, die er nicht näher beschreibt, vereinigt. Wenn Oxydation zu Kohlensäure eintreten sollte, so müsste letztere auch von der rauchenden Salpetersäure beträchtlich absorbirt werden. Versuche in dieser Richtung zeigten auch, dass 100 ccm Kohlensäure nach 2 Minuten bis auf einen sehr geringen Rest absorbirt wurden. Es genügen die angegebenen Thatsachen um zu zeigen, dass rauchende Salpetersäure nicht verwendet werden darf zur Bestimmung des Benzols in kohlenoxydhaltigen Gasgemengen.

In Bezug auf die Verwendung des Bromwassers zur Absorption der Gase der Aethylenreihe, nach A. Winkler's Vorschlag, sind wir ebenfalls auf Unregelmässigkeiten gestossen. Wir fanden nämlich, dass ebensoviele durch Bromwasser als durch rauchender Schwefelsäure absorbirt werde und um die Richtigkeit dieser Beobachtung zu prüfen, stellten wir ein benzolhaltiges Gas dar, indem wir Luft durch Benzol leiteten. 100 ccm dieses Gases wurden 3 Minuten lang mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, von den sauren Dämpfen durch Kali befreit und dann gemessen. Das nicht absorbirte Volum betrug 98 ccm, also 2 pCt. Benzoldampf. 100 ccm desselben Gases wurden nun 5 Minuten lang mit Bromwasser geschüttelt und die Bromdämpfe mittelst Kalilauge entfernt. Es zeigte sich hier ebenfalls ein nicht absorbirter Gasrest von 98 ccm, mithin 2 pCt. Benzoldampf wie oben.

Es ist also ganz unstatthaft, Bromwasser zu benutzen, um Benzol von den Gasen der Aethylenreihe zu trennen.

Wir sind mit dem Studium der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die anderen im Leuchtgase vorkommenden Gase beschäftigt und hoffen bald Näheres hierüber berichten zu können.

¹⁾ Journ. für pract. Chem. II, 4, 1.

Nachdem wir die vorstehenden Beobachtungen gemacht hatten, fanden wir in der zweiten Auflage von Jul. Post's »Chem. Techn. Analysen 1888«, I. Lieferung, S. 108, dass Drehschmidt ebenfalls die Unbrauchbarkeit der rauchenden Salpetersäure und des Bromwassers bei der Trennung von Gasen der Aethylenreihe vom Benzol angiebt. Wir stimmen mit ihm vollkommen überein, dass es bis jetzt keine zuverlässige Methode giebt um diese Trennung auszuführen. Man muss sich vorläufig begnügen, die gesammte Summe der »schweren Kohlenwasserstoffe« bei Gasanalysen anzugeben.

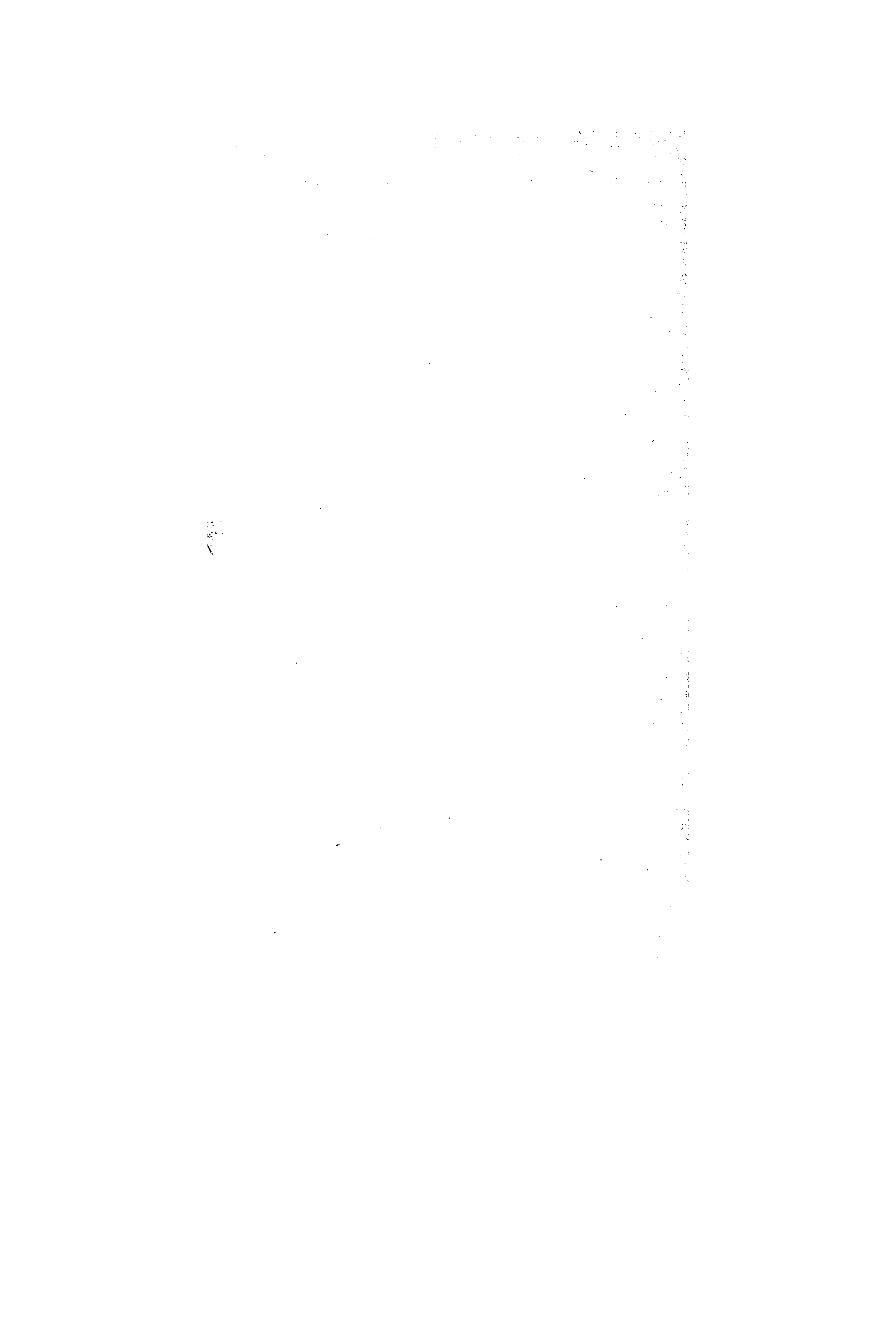
Zürich. Analyt. Labor. d. Eidgen. Polytechnikums.

Berichtigung:

Jahrg. XXI, No. 14, S. 2887: In der Constitutionsformel für das Trimethylen-trinitrosamin ist in der unteren Ecke des inneren Sechsecks zu setzen:



Nächste Sitzung: Montag, 12. November 1888, Abends 7 1/2 Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.



Sitzung vom 12. November 1888.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Ferd. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 11. November 1888.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Lustig, Giuseppe, Göttingen;
Machado, Dr. Virgilio, Lissabon;
Reicher, Dr. L. Th., Amsterdam;
Chodounsky, Dr. K., Smicho;
Fragner, Dr. K., Prag;
Sayer's, Joseph Johnstone, Stevenson, Ayrshire;
Frankfeld, Dr. H., Berlin;
Mauzelius, Robert, } Upsala;
Palmaer, Wilhelm, }
Sievers, Dr. W., Salzgitter;
Matthes, Paul, }
Ebeling, Hans, } Marburg;
Campbell, Coliu, }
Seifarth, Herrmann, }
Polonowski, Max, Zürich;
Kuh, Felix, Berlin;
Ellon, Ludwig, }
Baethke, Eugen, } Freiburg i. Br.;
Sinner, Julius, }
Schaefer, Friedr., }
Bräunig, Erwin, }
Posselt, Moritz, }
Mayer, Otto, }
Jackson, Dr. Urban A., Manchester (Engl.).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Poppe, Oscar, Schönebergerstr. 11, } Berlin (durch W. Will
Henning, Georg, Borsigstr. 26, } und C. Peters);
Jaksch, Prof. Dr. Rudolf von, Parkstr. 7, Graz (durch
Zd. H. Skraup und H. Schrötter);
Eichengrün, Arthur, Wilhelmstrasse 48, Aachen (durch
A. Einhorn und Cl. Gehrenbeck);
Pertz, Ernst, Univers.-Lab., Göttingen (durch K. Buchka
und R. Leuckart);
Otto, Th., Elsasserstr. 69, } Berlin (durch
Kayser, W., Kl. Hamburgerstr. 6, } Ferd. Tiemann und
Wurm, A., Gartenstr. 175, } J. Biedermann);
Lehne, Dr. Adolf, Wallstrasse 26, Charlottenburg (durch
W. Will und F. Mylius);
Döllner, Georg, Wrangelstrasse 123, II, Berlin (durch
H. Landolt und W. Marckwald);
Vogel, Enrico, Dorotheen-
strasse 96, II, } Berlin (durch O. Bergami
Palm, Johannes, Stralauer-
platz 15a, } und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 30. Lfrg. (Lithium—
Lympe; Schluss des Bandes VI.) Breslau 1888.
590. Rammelsberg, C.F. Chemische Abhandlungen 1838—1888. Berlin 1888.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	I. V. W. Will.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 11. November 1888.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

1. Es werden die Sitzungstage der Gesellschaft für das Jahr 1889 festgestellt; die erste Sitzung im Jahre 1889 soll am 14. Januar stattfinden.

2. Der Redacteur theilt mit, dass die Drucklegung des General-Registers über die zweite Decade der »Berichte« nahezu beendet sei und dass dieses Werk binnen Kurzem zur Versendung kommen könne.

Der Vorstand beschliesst, das neue General-Register gegen Ein-sendung von 20 Mk. pro Exemplar an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn J. F. Holtz, Berlin N., Fennstrasse 11/12, den Mit-gliedern der Gesellschaft zu überlassen. Der Schatzmeister wird beauftragt, eine darauf bezügliche Aufforderung zur Subscription mit den »Berichten« zu versenden.

3. Es wird beschlossen, den Punkten 6 und 8 des Auszuges aus der Geschäftsordnung der Redaction statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

6. Die Redaction ist verpflichtet, alle Mittheilungen, welche ihr bis zum Donnerstag der einer Sitzung voran-gehenden Woche Morgens 9 Uhr zugehen, einem der Schrift-führer zur mündlichen Berichterstattung in der betreffenden Sitzung zu übergeben und für das demnächst zu druckende Heft der »Berichte« rechtzeitig geschäftlich zu erledigen, d. h. auf Grund der von ihr angestellten Prüfung entweder die bezügliche Mittheilung zuzulassen und die Drucklegung derselben in dem oben bezeichneten Hefte zu bewirken oder aber die Abhandlung der Publications-Commission zu über-weisen. Soweit nur die geschäftliche Erledigung in dem soeben erläuterten Sinne und nicht auch die mündliche Be-richterstattung durch einen der Schriftführer in Frage kommt, übernimmt die Redaction die nämliche Verpflichtung bei allen Mittheilungen, welche ihr bis zum Sitzungstage Morgens 9 Uhr zugestellt werden. Manuscripte von gehaltenen Vorträgen hat die Redaction in gleicher Weise rechtzeitig zu erledigen, wenn sie ihr bis zu dem auf die Sitzung folgenden Donnerstag Morgens 9 Uhr übergeben worden sind.

8. Die Redaction eines jeden Heftes wird am zehnten Tage vor dem Erscheinungstage, d. i. am Freitag der zweiten, dem Erscheinungstage vorangehenden Woche, und zwar Morgens 9 Uhr, geschlossen.

Die von der Redaction den Autoren gegenüber eingegan-genen Verpflichtungen sind sub 6 erläutert. Die Redaction hat das Recht, nicht aber die Verpflichtung, über die daselbst angegebenen Termine hinaus alle Mittheilungen, welche ihr in der Zeit zwischen der Sitzung und dem Schluss der Redaction zugehen, in das betreffende Heft aufzunehmen; die geschäftliche Erledigung aller später einlaufenden Mittheilungen

kann jedoch erst bei der Redaction des folgenden Heftes erfolgen.

4. Die Redaction wird beauftragt, die Autoren aufzufordern, bei Mittheilung analytischer Daten soweit als irgend möglich auch die Formel der analysirten Substanz anzuführen.

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

Mittheilungen.

575. E. Nölting und Th. Stricker:

Ueber die Azoxylole, Diamidodixylyle und die sich von letzteren ableitenden Farbstoffe.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während in der Benzol- und Toluolreihe die Azo- und Hydrazoverbindungen, sowie die aus letzteren durch Umlagerung mit Säuren erhaltenen Diamidodiphenyl- und Ditolylverbindungen eingehend studirt sind, ist über die entsprechenden Körper in der Xylolreihe so zu sagen noch nichts bekannt. Es schien uns deshalb von Interesse, diese Lücke auszufüllen und besonders auch die sich von den Diamidodixylylen ableitenden Farbstoffe einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

Als Ausgangsmaterial dienten 5 der isomeren Nitroxylole im Zustande absoluter Reinheit¹⁾, welche nach bekannten Methoden in Azo- und Hydrazoverbindungen übergeführt wurden. Unsere Versuche mit dem benachbarten Nitrometaxylole sind noch nicht abgeschlossen. Von den 5 Hydrazoxylolen lagern sich 3, in welchen die Parastelle gegenüber der Hydrazogruppe frei ist, mit Leichtigkeit um; das dem 1, 3, 4-Metanitroxylol entsprechende Derivat gab dagegen nur wenig Diamidodixylyl und spaltete sich grösstentheils in Azoxylol und Xylidin; die dem 1, 2, 4-Orthonitroxylol entsprechende Hydrazoverbindung liess sich überhaupt nicht umlagern; jedoch wurde das Diamidodixylyl direct aus der Azoverbindung nach der Methode von Schultz²⁾ mit Zinnchlorür und Salzsäure erhalten.

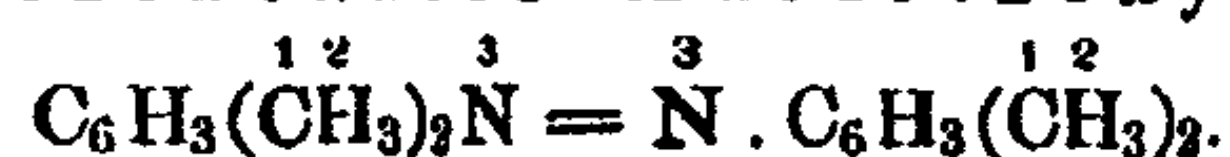
¹⁾ Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2670.

²⁾ Schultz, diese Berichte XVII, 472.

Die Reduction nahmen wir in alkoholischer Lösung mit Natronlauge und Zinkstaub vor, in einigen Fällen auch mit Natriumamalgam. Die Hydrazoverbindungen wurden entweder direct durch Anwendung einer grösseren Menge Reductionsmittel, oder aus den Azoverbindungen mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch ammoniakalischer Lösung erhalten.

Der angewendete Zinkstaub enthielt 90 pCt. metallisches Zink; die Natronlauge 32 pCt. NaOH; es zeigte sich, dass es meist vortheilhaft war, etwas weniger als die theoretische Menge anzuwenden, weil das alkoholische Natron ja schon an und für sich reducirend wirkt. Bei jedem einzelnen Nitroxylol mussten die Verhältnisse zur Erzielung der besten Ausbeute etwas anders gewählt werden.

Benachbartes Azorthoxylol,



Es wurden am Rückflusskühler erhitzt je

20 g Orthonitroxylol,

20 g Aetznatronlauge (32 pCt. NaOH enthaltend),

100 ccm Alkohol,

und in kleinen Portionen

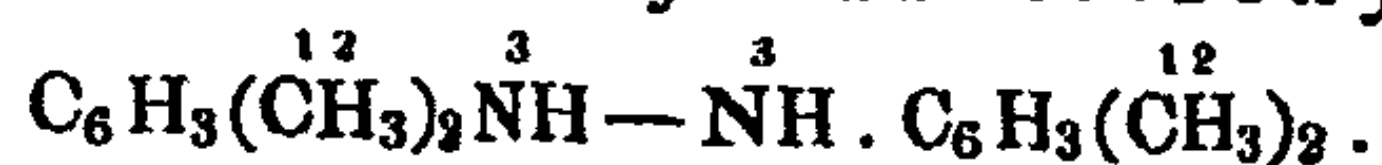
20 g Zinkstaub

eingetragen. Nach ungefähr einer Stunde ist das Zink vollkommen weiss geworden und die Reduction beendet. Man filtrirt, dampft den Alkohol theilweise ab, lässt krystallisiren, und behandelt die Krystalle mit verdünnter Salzsäure, wodurch etwas gleichzeitig gebildete Hydrazoverbindung umgelagert wird und in Lösung geht, und krystallisirt noch mehrmals aus Alkohol um. Man erhält so schöne orangegelbe Nadeln, die in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich sind und bei 110—111° schmelzen. Mehrmaliges Umkrystallisiren ist nothwendig, wahrscheinlich, weil die Azoverbindung mit einer kleinen Menge Azoxyverbindung verunreinigt ist. Leichter und schneller erhält man sie rein, wenn man zunächst die Hydrazoverbindung darstellt und letztere in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid oder Wasserstoff-superoxyd oxydirt.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$	Gefunden
N 11.77	12.05 pCt.

Benachbartes Hydrazorthoxylol,



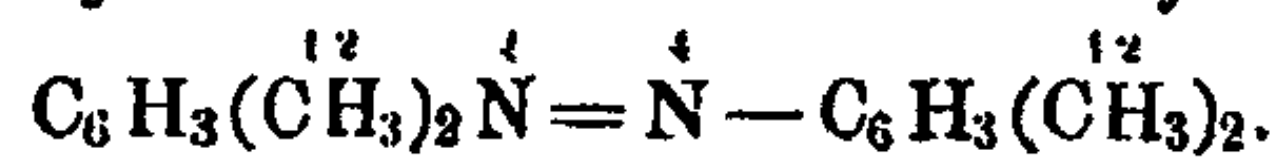
Dasselbe lässt sich aus der Azoverbindung mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung erhalten. Einfacher ist es jedoch, es aus dem Nitroxylol direct durch Einwirkung einer grösseren Menge Zinkstaub darzustellen.

20 g Orthonitroxylol,
 20 g Natronlauge,
 25 g Zinkstaub (ebenfalls in kleinen Partien zugesetzt),
 100 ccm Alkohol

werden am Rückflusskühler erhitzt, bis die Farbe der Flüssigkeit von roth in blassgelb übergegangen. Man filtrirt heiss und lässt bei Luftabschluss erkalten. Die in der Kälte ziemlich schwer lösliche Hydrazoverbindung wird schnell abfiltrirt und aus Alkohol, dem zweckmässig ein wenig Schwefelammonium zugesetzt ist, umkrystallisirt. Sie bildet weisse Nadeln, löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, jedoch schwerer als die Azoverbindung, oxydirt sich sehr leicht an der Luft, und schmilzt bei 139—141⁰).

Ber. für C ₁₆ H ₂₀ N ₂	Gefunden
N 11.66	11.97 pCt.

Unsymmetrisches Azoorthoxylol,



Wenn man die Reduction des krystallisirten Nitroorthoxylols in derselben Weise wie die des isomeren flüssigen vorzunehmen versucht, färbt sich die alkoholische Lösung schnell dunkel rothbraun, und scheidet sich ein rother Niederschlag aus, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist, und sich nicht wie ein Azoxylol verhält. Denselben Körper erhält man auch, wenn man das Nitroxylol mit alkoholischer Natronlauge, ohne Zinkstaub, behandelt. Schon in der Kälte färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth. Es liegt hier wahrscheinlich ein Stilbenderivat vor, ähnlich denjenigen, die Klinger²⁾ aus Paranitrotoluol und Schultz und Bender³⁾ aus Paranitrotoluolsulfonsäure erhalten haben.

Zur Darstellung des Azokörpers muss man bei Gegenwart von viel mehr Alkohol und sehr wenig Lauge arbeiten; die Bildung des rothen Condensationsproductes kann dann ganz vermieden werden. Man kann auch in alkoholischer Lösung mit der theoretischen Menge Natriumamalgam reduciren. Man verdampft nachher den Alkohol, wäscht mit Wasser und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Man muss vermeiden die Reduction bis zur Bildung von Hydrazoverbindung zu treiben, denn da diese sich nicht umlagert, lässt sie sich von der Azoverbindung durch Behandeln mit Säure nicht trennen.

¹⁾ Die Schmelzpunkte der Hydrazoverbindungen sind meistens nicht ganz scharf, da dieselben sich beim Erhitzen theilweise zu oxydiren scheinen.

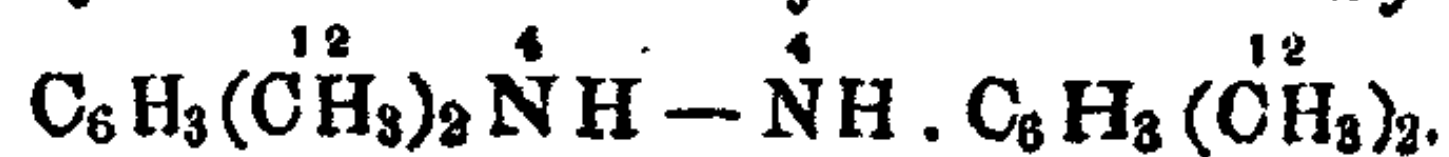
²⁾ Klinger, Berichte XVI, 943.

³⁾ Schultz und Bender, Berichte XXI, 3234.

Das unsymmetrische Azorthoxylol ist in Alkohol schwerer löslich als sein Isomeres, und bildet rothe bei 140 — 141° schmelzende Nadeln.

	Berechnet	Gefunden
N	11.77	11.93

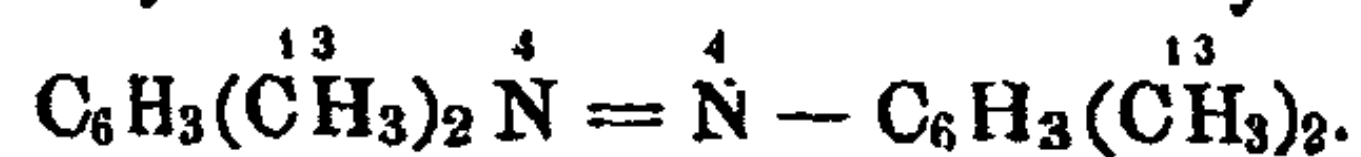
Unsymmetrisches Hydrazorthoxylol,



Dasselbe kann aus der Azoverbindung mit Zinkstaub und Natronlauge, Schwefelammonium, Natriumamalgam, oder am Einfachsten aus dem Nitroxylol durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung bis zur Entfärbung erhalten werden. Aus Alkohol erhält man es in gelbweissen Nadeln, die an der Luft ziemlich beständig sind, vom Schmelzpunkte 106 — 107°.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
N	11.66	11.85

Unsymmetrisches Azometaxylol,



Beim Behandeln mit der theoretischen Menge Zinkstaub bildet sich die ganze Reihe der Reductionsproducte; ein Theil des Nitroxylols geht in Hydrazoxylol und sogar in Xylidin über, während ein anderer noch unverändert ist. Auch hier ist es nöthig in verdünnter Lösung zu arbeiten um die Bildung des stilbenartigen Condensationsproductes zu vermeiden.

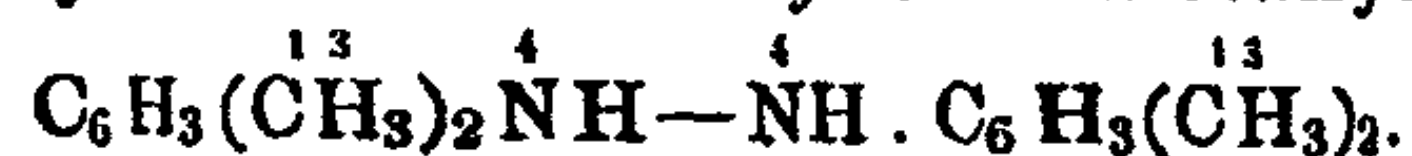
Die besten Verhältnisse sind:

25 g Nitrometaxylol,
25—30 g Zinkstaub,
15 g Natronlauge,
300 ccm 3 Alkohol.

Die Azoverbindung bildet schöne rothe in den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösliche Nadeln, die bei 129° schmelzen¹⁾.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
N	11.77	11.92

Unsymmetrisches Hydrazometaxylol,



Am Einfachsten wird es aus dem Nitroxylol selbst in folgender Weise gewonnen:

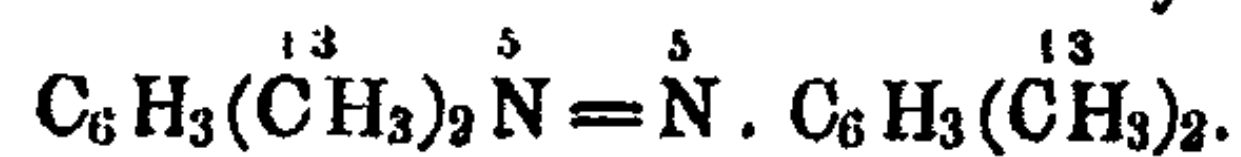
¹⁾ Dieses Azoxylol ist bereits von Schultz (Berichte XVII, 476) dargestellt worden.

30 g Nitroxylol,
30 g Natronlauge,
40 g Zinkstaub,
250 g Alkohol

werden bis zur nahezu vollständigen Entfärbung erhitzt. Das nach dem Filtriren angeschiedene rohe Hydrazoxylol wird zur Entfernung der anhängenden Azoverbindung in alkoholammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und die Hydrazoverbindung aus Alkohol umkrystallisirt. Schöne weisse bei 120—122° schmelzende Nadeln.

	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2$	Gefunden
N	11.66	11.75

Symmetrisches Azometaxylol,



Das symmetrische Nitrometaxylol wird langsam, aber sehr glatt reducirt.

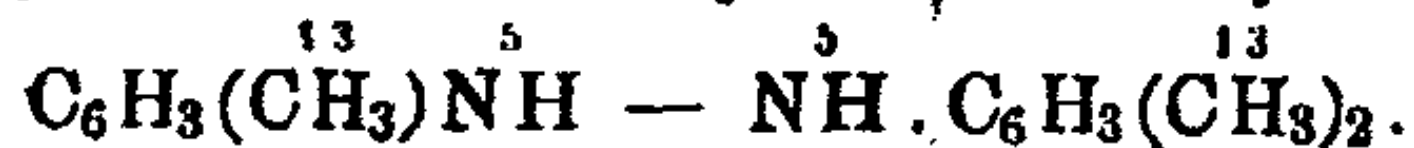
Es wurden angewendet:

10 g *s*-Nitrometaxylol,
10 g Natronlauge,
10 g Zinkstaub,
60 ccm 3 Alkohol.

Das Azoxylol bildet orangene Nadeln, die in Alkohol und den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 136—137° schmelzen.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2$	Gefunden
N	11.77	12.00

Symmetrisches Hydrazometaxylol,



Dasselbe lässt sich leicht direct aus dem *s*-Nitroxylol darstellen, da auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Zinkstaub kein Xylidin gebildet wird.

Angewendete Verhältnisse:

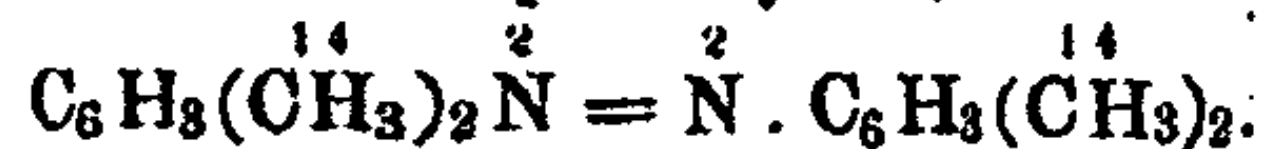
10 g *s*-Nitrometaxylol
3 g festes Aetznatron gelöst in
50 ccm Alkohol,
15 g Zinkstaub.

Das unter den oben erwähnten Cautelen aus Alkohol umkrystallisirte Hydrazoxylol bildet weisse bei 124—125° schmelzende Nadeln und oxydirt sich sehr leicht an der Luft.

Auch aus der Azoverbindung mit Schwefelammonium lässt es sich erhalten.

	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2$	Gefunden
N	11.66	11.42

Azoparaxylole,



Nitroparaxylole reducirt sich leicht und gut.

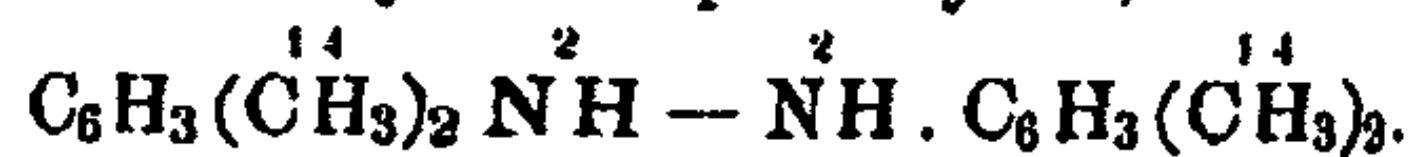
Angewendete Verhältnisse:

20 g Nitroparaxylole,
16 g Natronlauge,
16–20 g Zinkstaub,
200 ccm Alkohol.

Das Azoxylole bildet gelbe bei 119° schmelzende Nadeln. Höchst wahrscheinlich ist das Azoxylole von Werigo¹⁾ (Schmp. 120°) mit diesem identisch, falls es nicht unreines α -Azometaxylole war.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$	Gefunden
N	11.77	12.0.

Hydrazoparaxylole,



Dasselbe lässt sich sehr gut direct aus dem Nitroxylole darstellen.

Angewendete Verhältnisse:

30 g Nitroparaxylole,
25 g Natronlauge,
45 g Zinkstaub,
250 ccm 3 Alkohol.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet es weisse bei 145° schmelzende Nadeln, die verhältnissmässig luftbeständig sind.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$	Gefunden
N	11.66	11.85.

Umlagerung der Hydrazoxylole in Diamidodixylole.

Zur Darstellung der Diamidodixylole wurden die Hydrazoxylole entweder trocken oder in alkoholischer Lösung mit mässig verdünnter Salzsäure erhitzt. Da die Chlorhydrate sich beim Eindampfen färben, wurden sie in folgender Weise isolirt. Die rohe Lösung wurde mit Natron übersättigt, die Base mit Aether ausgeschüttelt und aus der vorher getrockneten ätherischen Lösung die Chlorhydrate mit gasförmiger Salzsäure gefällt. Die so erhaltenen Salze wurden direct zur Darstellung der Farbstoffe verwendet.

Die Basen selbst haben wir nicht näher untersucht.

Wie schon oben erwähnt, spaltet sich die dem unsymmetrischen Nitrometaxylole entsprechende Hydrazoverbindung grösstentheils in Azoxylole und Xylidin; letzteres wurde von dem Diamidodixylole durch Destillation mit Wasserdampf getrennt.

¹⁾ Werigo, Zeitschrift für Chemie, N. F. I, 312, 1865.

Die dem festen unsymmetrischen Nitroorthoxylole entsprechende Hydrazoverbindung wird von Säuren schwer angegriffen; der grösste Theil bleibt unverändert und ein Umlagerungsproduct konnten wir überhaupt nicht fassen. Zur Darstellung des Diamidodixylyls operirten wir in diesem Falle in der gleichen Weise wie Schultz beim Paranitrotoluol. Das Azoxylole wurde in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure längere Zeit bis zur Entfärbung gekocht. Der Alkohol wird dann abgedampft, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, die Lösung alkalisch gemacht und das gebildete Xylidin mit Wasserdampf übergetrieben. Die rückständige Lösung wird mit Aether ausgezogen, dieser getrocknet und aus demselben das Chlorhydrat mit gasförmiger Salzsäure gefällt.

Stilbenderivate aus *as*-Nitroortho- und *as*-Nitrometaxylole.

Durch Kochen von Paranitrotoluol mit alkoholischer Natronlauge erhielt Klinger¹⁾ ein rothes Condensationsproduct, welches durch mehrtägiges Kochen mit Zinnchlorür und Salzsäure in eine Base überging, die Bender und Schultz²⁾ als Diamidostilben erkannten.

Die beiden oben erwähnten Nitroxylöle, in denen auch die Nitrogruppe zu einem der Methyle in Para steht, verhalten sich ganz analog. Durch Kochen mit alkoholischem Natron gehen sie in ein rothes, (Nitroorthoxylole) resp. braunrothes (Nitrometaxylole) Condensationsproduct über, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man aus ersterem eine Base, die sich in ihren farbgebenden Eigenschaften dem Diamidostilben eng anschliesst, und wohl zweifellos als Diamidodimethylstilben anzusprechen ist. Die analoge Verbindung aus dem Condensationsproduct des unsymmetrischen Nitrometaxyloles zu erhalten, gelang uns bis jetzt nicht.

Sämmtliche aus den Nitroxylölen erhaltene Basen, sowohl Diphenyl- wie Stilbenderivate, liefern, diazotirt und mit gewissen Phenol- und Aminsulfosäuren combinirt, Farbstoffe, welche die vegetabilische Faser direct anfärben. Die Nuancen sind bei den Diphenylderivaten roth, von mehr oder weniger bläulichem oder gelblichem Stich; bei dem Stilbenderivate und α -Naphtholsulfosäure (aus Naphthionsäure) dagegen blauviolett.

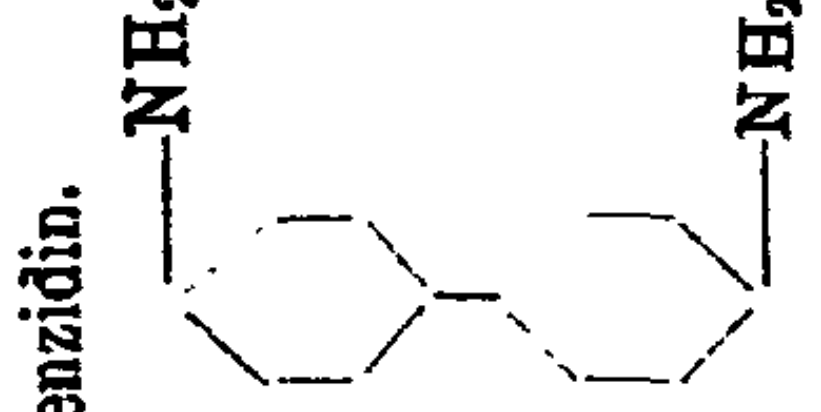
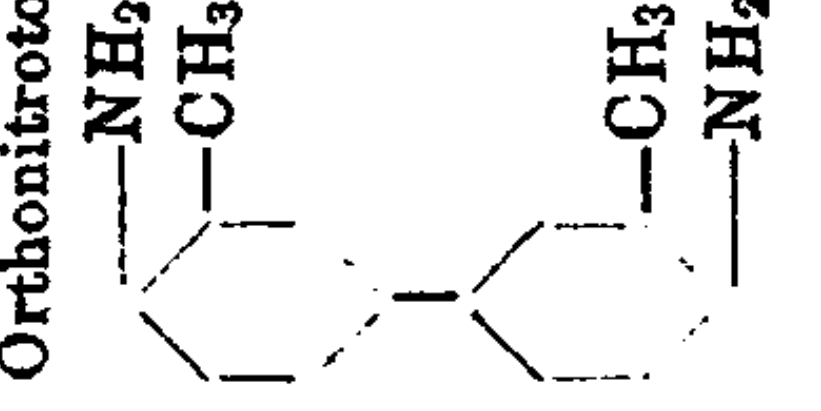
Zur Vervollständigung der Reihe haben wir auch die Tolidine aus Para- und Metanitrotoluol dargestellt, welche ebenfalls mit α -Naphthol- α -sulfosäure rothe, von der des gewöhnlichen Tolidins (aus Orthonitrotoluol) abweichende Färbungen ergeben.

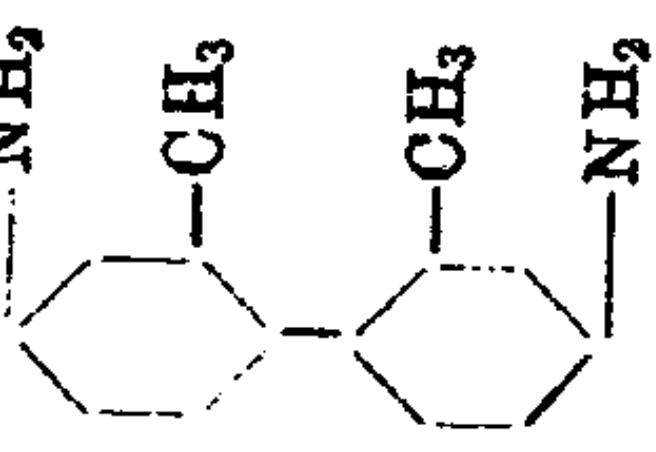
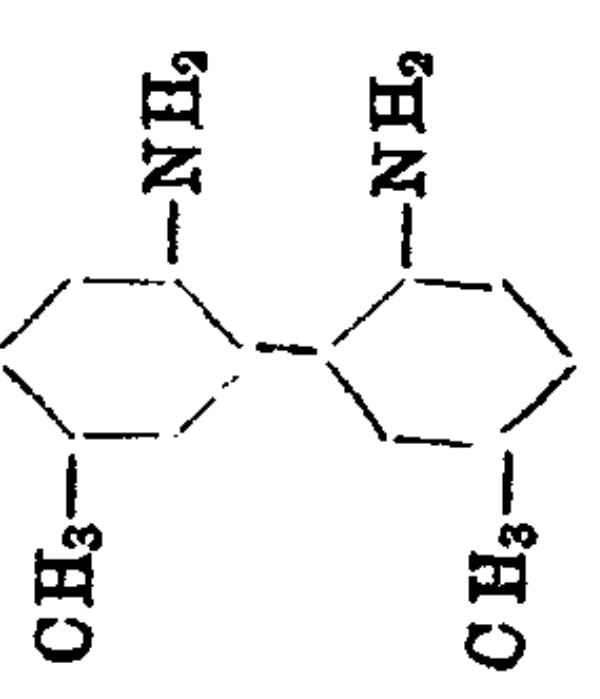
In nachfolgender Tabelle sind unsere Resultate mit dem bis jetzt für Benzidin, Tolidin und Diamidostilben erhaltenen zusammengestellt.

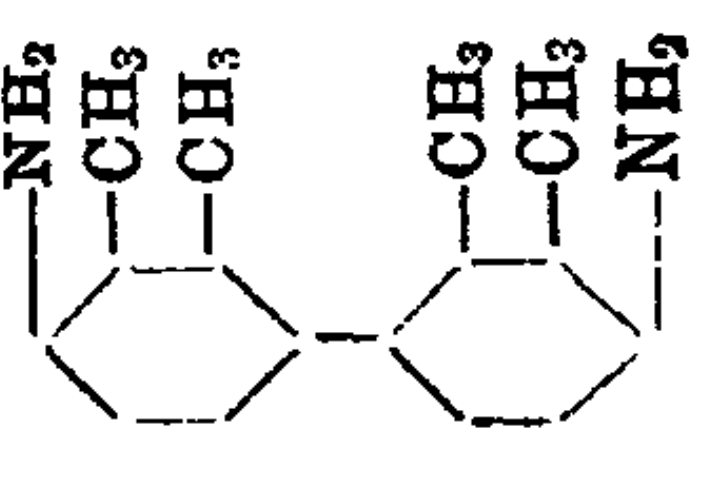
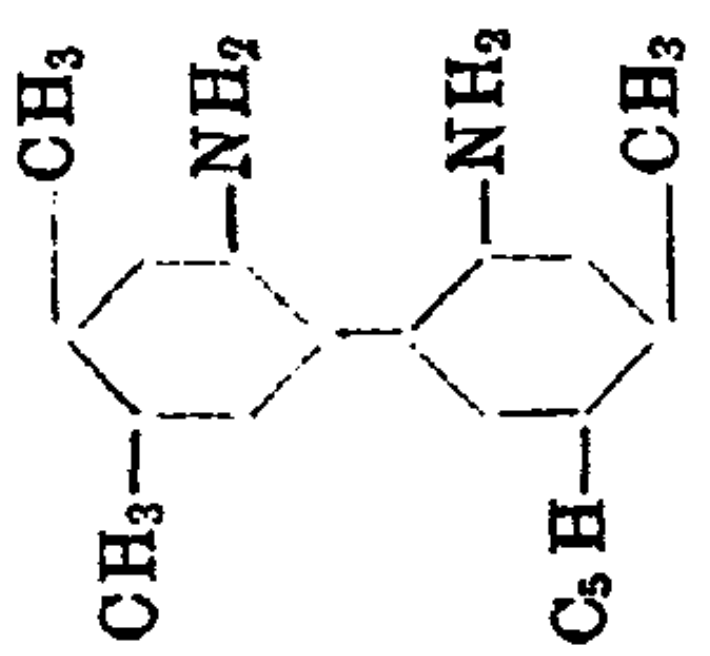
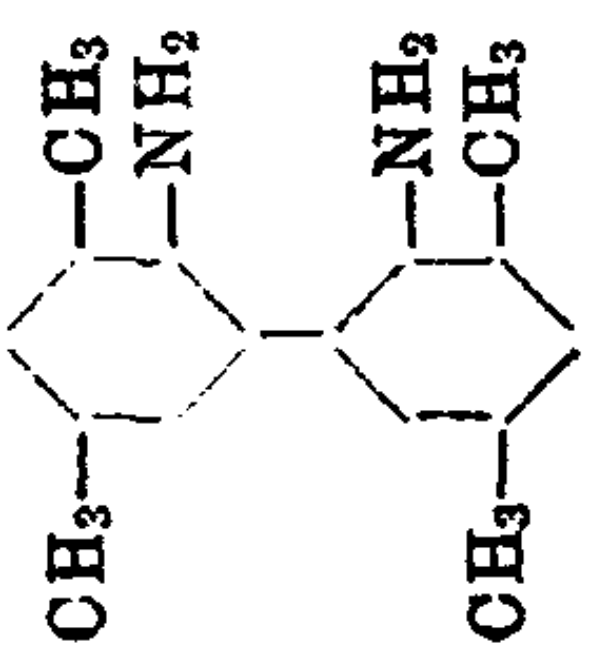
¹⁾ Diese Berichte XVI, 941.

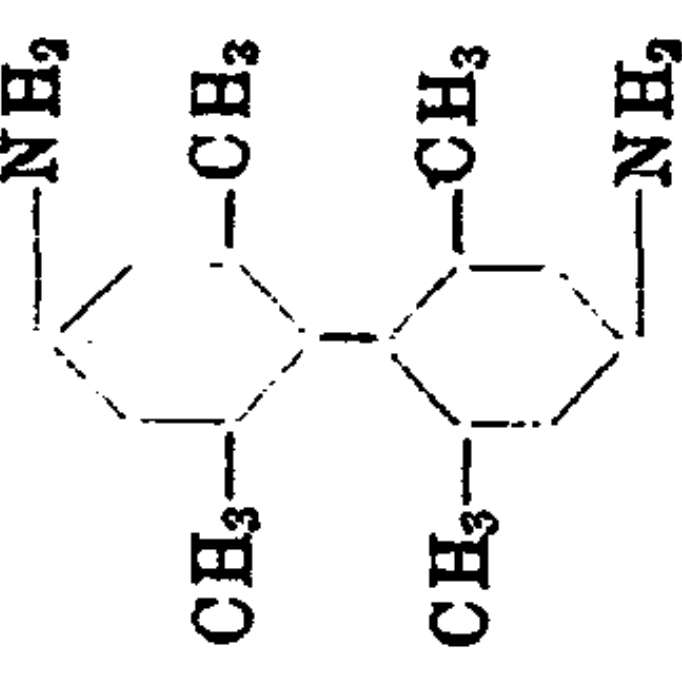
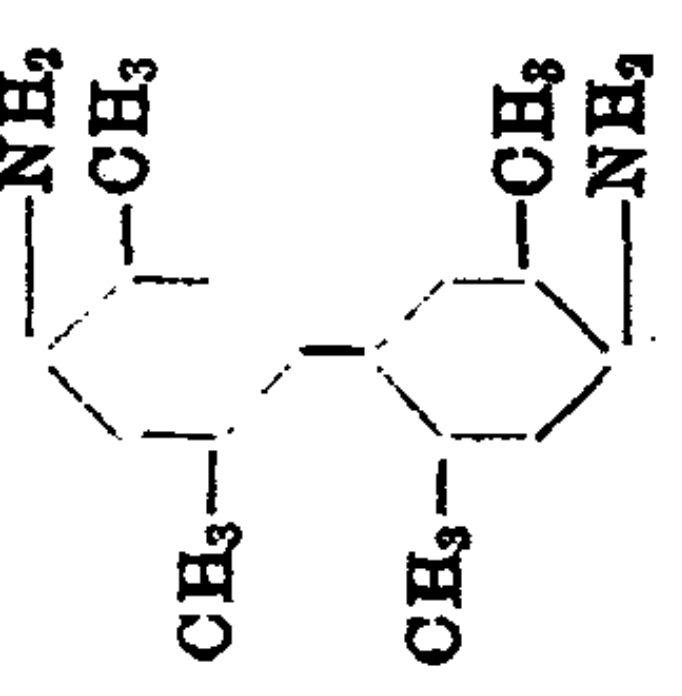
²⁾ Diese Berichte XIX, 3237.

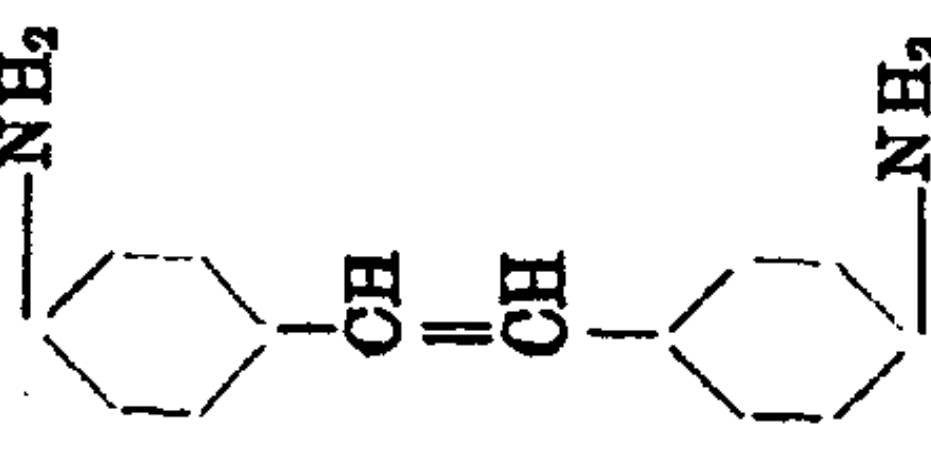
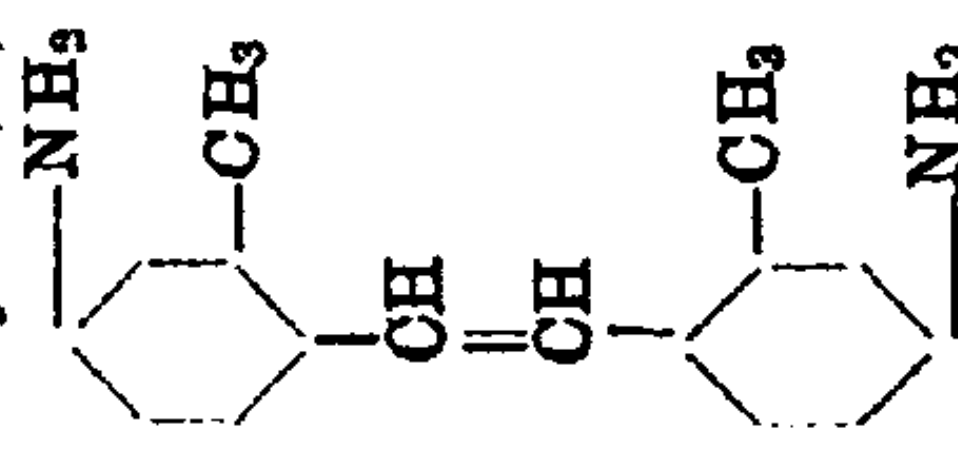
Die folgenden ungebeizte Baumwolle direct anfärbenden Farbstoffe werden aus nebenstehenden Basen erhalten durch Diazotirung und Verbindung mit:

Benzidin. 	Naphthionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_3$	α -Naphthol- α -sulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1 - \alpha_2$	β -Naphtholdisulfon- säure R, $C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$
Tolidin aus Orthonitrotoluol. 	Roth, gelbstichig Congo. Böttiger. D. R.-P. No. 29753.	Blauviolett. Verein Chemischer Fabriken. D. R.-P. No. 26012 vom 27. Februar 1883 (Witt).	Blauviolett. Schultz, diese Ber. XVII, S. 462. Nöltling, Bull. Soc. Ind. de Mulhouse LV, S. 144.
	Roth, bläustichig Benzopurpurin. Farbfabriken, vorm. F. Bayer & Co. D. R.-P. No. 35341.	Blauviolett, weniger bläustichig als das vorherige, Azoblau. Farbfabriken, vorm. F. Bayer & Co. D. R.-P. No. 35341.	-

	Naphthionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	α -Naphthol- α -sulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	β -Naphtholdisulfon- säure R, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$
Tolidin aus Metanitrotoluol. 	Roth, gelbstichig, zieht ziemlich schlecht.	Bordeaux-Roth, zieht gut.	Roth, blaustichig, zieht ziemlich gut.
Tolidin aus Paranitrotoluol. 	Roth, gelbstichig, zieht schlecht.	Roth, blaustichig, zieht schlecht.	Roth, blaustichig, zieht sehr schlecht.

<p>Diamidodixylol aus <i>v</i>-Nitro-orthoxylo 1, 2, 3.</p> 	Orangeroth, zieht ziemlich gut.	Roth, blaustichig, zieht gut.	Roth, blaustichig, zieht ziemlich schlecht.
<p>Diamidodixylol aus <i>as</i>-Nitro-orthoxylo 1, 2, 4, wahrscheinlich:</p> 	Roth, gelbstichig, zieht nicht gut.	Roth, blaustichig, jedoch weniger als das vorherige (aus <i>v</i> -Nitroorthoxylo), zieht ziemlich schlecht.	Roth, blaustichig, jedoch weniger als das vorherige, zieht schlecht.
<p>Diamidodixylol aus <i>α</i>-Nitro-metaxylo 1, 3, 4.</p> 	Roth, gelbstichig, zieht ziemlich schlecht.	Orange-Roth, zieht ziemlich gut.	Roth, zieht ziemlich schlecht.

	Naphtionsäure, $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	α -Naphtol- α -sulfonsäure, $C_{10}H_6(OH)(SO_3H)$ $\alpha_1-\alpha_2$	β -Naphtoldisulfon- säure R, $C_{10}H_5(OH)(SO_3H)_2$
Diamidodixylyl aus ϵ -Nitro- metaxylyl 1, 3, 5. 	Roth, gelbstichig, zieht ziemlich gut.	Roth, gelbstichig, jedoch weniger als das vorherige (aus α -Nitrometaxylyl), zieht ziemlich gut.	Roth, zieht ziemlich schlecht.
Diamidodixylyl aus Nitro- paraxylyl 1, 4, 2. 	Roth, sehr blauschichtig, zieht schlecht.	Violett, zieht nicht gut.	Violett, zieht ziemlich schlecht.

<p>Diamidostilben.</p> 	<p>Roth. D. R.-P. No. 39756. Actiengesellschaft für Anilin- fabrication.</p>	<p>Blan, D. R.-P. No. 39756, zieht gut.</p>	<p>Blan. D. R.-P. No. 39756.</p>
<p>Dimethyldiamidostilben aus α-Nitroorthoxytol 1, 2, 4.</p> 	<p>—</p>	<p>Violett, etwas röthlicher, zieht gut.</p>	<p>—</p>

576. E. Nölting und B. Pick: Ueber das benachbarte Metaxylydin und seine Identität mit dem Wroblewsky'schen Orthoxylydin.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor einigen Jahren wurde von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Forel¹⁾ nachgewiesen, dass beim Nitriren von Metaxylyl mittelst Salpeterschwefelsäure neben dem α -Nitrometaxylyl auch in kleiner Menge die benachbarte Nitroverbindung gebildet wird. Es folgt hieraus, dass das benachbarte Metaxylydin im technischen Xylidin enthalten sein muss, obgleich es darin bis jetzt noch nicht nachgewiesen war. Da die Darstellung dieser Base nach dem Verfahren von Grevingk²⁾, oder Nölting und Forel und mehr noch demjenigen ihres Entdeckers, Schmitz³⁾, eine ziemlich umständliche ist, haben wir uns bemüht, dieselbe aus dem technischen Xylidin zu isoliren, was uns auch ohne grosse Mühe gelungen ist. Man hat nur die Eigenschaften dieser Base im Auge zu behalten, so bietet sich der einzuschlagende Weg von selbst. Das Sulfat derselben ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und die Acetylverbindung, die bedeutend höher als diejenigen der anderen Xylidine schmilzt (176.5°), wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure oder 25procentiger Schwefelsäure nicht angegriffen, während die anderen Acetxylydine unter diesen Bedingungen leicht verseift werden.

Man braucht also nur technisches Xylidin in das Sulfat überzuführen, krystallisiren zu lassen, und aus den Mutterlaugen der letzten Krystallisation die Base in Freiheit zu setzen. Man fractionirt dieselbe und führt den von 212—216° siedenden Antheil mittelst Essigsäureanhydrid in Acetverbindung über. Durch fractionirte Krystallisation des so erhaltenen Gemisches gelang es uns nicht, das *v*-Metacetylid in reinem Zustande darzustellen, man erhält es jedoch leicht, wenn man die rohe Acetverbindung mit dem vierfachen Gewicht 25procentiger Schwefelsäure einige Stunden am Rückflusskühler kocht, wobei die anderen Acetxylydine verseift werden. Beim Erkalten krystallisirt das *v*-Metacetylid zum grossen Theile aus, der Rest kann aus den Mutterlaugen, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Ausschütteln mit Aether gewonnen werden. Zur vollkommenen Reinigung wird es am Einfachsten aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält es so in weissen, bei 176° schmelzenden Nadeln mit allen von Nölting und Forel beschriebenen Eigenschaften. Die Verseifung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2675.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2430.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 179.

wurde früher mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 150° vorgenommen; wir haben jetzt gefunden, dass sie sich auch durch längeres Erhitzen am Rückflusskühler mit etwa dem dreifachen Gewichte 70—75 procentiger Schwefelsäure auf 200° bewerkstelligen lässt.

Eine Verbrennung der Acetverbindung ergab die richtigen Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden
C	73.62	73.92 pCt.
H	7.97	7.77 „
N	8.6	8.7 „

Da die Salze des *ν*-Metaxylidins bisher nur wenig untersucht worden sind, haben wir einige derselben dargestellt.

Das Chlorhydrat, $C_8H_9NH_2HCl + \frac{1}{2}H_2O$, bildet weisse Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Bei 18° lösen 100 Theile Wasser ca. 9.7 Theile Salz.

	Berechnet für $C_8H_9NH_2HCl + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
HCl	21.9	21.6 22.1 pCt.

Bei längerem Stehen im Schwefelsäureexsiccator scheint Xylidin zu entweichen, denn nach einigen Wochen enthielt das Salz 25.2 und 25.0 pCt. HCl.

Schmitz fand kein Krystallwasser.

Das Nitrat $C_8H_9NH_2HNO_3$ bildet ebenfalls schöne, weisse Nadeln, die beträchtlich schwerer löslich sind; 100 Theile Wasser lösen nur 2.2 Theile Salz.

	Ber. für $C_8H_9NH_2HNO_3$	Gefunden
HNO ₃	34.24	34.3 pCt.

Das normale Sulfat $(C_8H_9NH_2)_2H_2SO_4$ bildet in Wasser leicht lösliche Nadeln, die beim Eindampfen ihrer Lösung sich in das saure Sulfat unter Abgabe von Xylidin verwandeln.

Die Analyse eines aus Xylidin mit der theoretischen Menge Schwefelsäure dargestellten Salzes, welches an der Luft getrocknet war, ergab einen etwas zu hohen Säuregehalt.

	Ber. für $(C_8H_9NH_2)_2H_2SO_4$	Gefunden
H ₂ SO ₄	28.8	29.9 30.5 pCt.

Beim Eindampfen der Mutterlaugen entwich Xylidin und es resultirte ein ausserordentlich leicht lösliches Salz, dessen Analyse auf ein saures Sulfat mit zwei und ein halb Molekülen Krystallwasser stimmte.

	Ber. für $C_8H_9NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
H ₂ SO ₄	37.12	36.75 pCt.

Eine Probe, die nach vierwöchentlichem Liegen auf Fliesspapier an der Luft analysirt wurde, erwies sich als wassersfrei.

Ber. für $C_8H_9NH_2H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4 44.7	44.5 pCt.

100 Theile Wasser lösen über 60 Theile dieses Salzes.

Zur Darstellung des *v*-Metaxylidins haben wir noch einen anderen Weg gefunden, der ebenfalls gute Resultate liefert. Während alle übrigen Xylidine sich durch Eisessig leicht acetylire lassen, wird das *v*-Metaxyloidin von demselben nur wenig angegriffen. Erhitzt man die oben erwähnte, aus den Mutterlaugen des technischen Xylidins abgetrennte Base, während 24 Stunden mit dem gleichen Gewicht Eisessig und destillirt sodann, so enthält der unter 300° siedende Antheil beträchtliche Mengen *o*-Metaxyloidin.

Durch Wiederholen dieser Operation kann man ein noch reicheres Product erhalten, jedoch ist dies nicht zu empfehlen, da es immerhin noch nicht rein ist und ein Theil des *v*-Metaxylidins sich acetylirt. Die bei der ersten Acetylirung unangegriffene Base wird mit Acetanhydrid und sodann mit 25 procentiger Schwefelsäure behandelt und die bei 176° schmelzende Acetverbindung wie früher erhalten.

Bei Verarbeitung grösserer Mengen Xylidin ist diese Methode vorzuziehen, da man von dem kostspieligen Essigsäureanhydrid viel weniger braucht. In der über 300° siedenden Acetverbindung ist eine kleine Menge des bei 176° schmelzenden Derivates enthalten, welches man durch Verseifen der Isomeren mit 25 procentiger Schwefelsäure erhalten kann.

Vor einigen Jahren hat Wroblewsky¹⁾ in gleicher Weise ein Xylidin erhalten, welches er zuerst als α -, dann als *v*-Orthoxyloidin ansprach. Seinen Eigenschaften nach ist es aber weder das eine noch das andere, sondern, wie sich aus dem viel zu niedrigen Schmelzpunkt der Acetverbindung ergibt (131°), unreines *v*-Metaxyloidin. Die von Wroblewsky dargestellten Salze scheinen rein gewesen zu sein, wenigstens ist die Uebereinstimmung mit den Salzen des *v*-Metaxylidins eine vollkommene. Dass der Schmelzpunkt der Acetverbindung so viel niedriger gefunden wurde, kann nicht befremden, denn Gemische der Acetylidine schmelzen weit tiefer als die reinen Substanzen. Die Angaben von Wroblewsky über das sogenannte Orthoxyloidin finden sich in der neuen Ausgabe von Beilstein's Handbuch nicht mehr, jedoch sind sie noch in die zweite Auflage von Schultz's »Chemie des Steinkohlentheers« übergegangen. Die dort Band I, S. 334—335, über *v*-Orthoxyloidin gemachten Angaben, die sich theils

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 97. Vergl. auch diese Berichte XVIII, 2904, 3166 und XIX, 235.

auf die Arbeiten von Thöl, sowie Nölting und Forel, theils auf diejenigen von Wroblewsky beziehen, sind den in dieser Notiz niedergelegten Thatsachen gemäss zu modificiren.

Wir haben noch einige Salze der beiden Orthoxylidine analysirt und die Löslichkeit derselben bestimmt. Folgende Tabelle enthält unsere Beobachtungen darüber. Ein Blick auf dieselbe macht unsere Ansicht über das Wroblewsky'sche Xylidin zweifellos. Wroblewsky giebt nicht an, wie er nitrirt habe, wahrscheinlich wird er mit rauchender Salpetersäure gearbeitet haben. Wir überzeugten uns durch einen Versuch, dass auch unter diesen Bedingungen neben dem asymmetrischen das benachbarte Nitrometaxylol in kleiner Menge entsteht.

Eigenschaften und Löslichkeit einiger Xylidinsalze.

	<i>v</i> -Orthoxylidin	<i>as</i> -Orthoxylidin	<i>v</i> -Metaxylidin	Wroblewsky's sogenanntes Orthoxylidin
Chlorhydrat	+ 1 H ₂ O	+ 1 H ₂ O	+ 1/2 H ₂ O Nadeln	+ 1/2 H ₂ O
Löslichkeit in 100 H ₂ O bei 18°	11.2	sehr leicht löslich	9.2	sehr leicht löslich
Nitrat	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei
Löslichkeit in 100 H ₂ O bei 18°	6.6	4	2.2	2.7
Normales Sulfat	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	nicht dargestellt
Löslichkeit in 100 H ₂ O bei 18°	1.4	5.6	sehr leicht löslich	—
Saures Sulfat	Bildet sich unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht		+ 2 1/2 H ₂ O	+ 2 1/2 H ₂ O
Löslichkeit in 100 H ₂ O bei 18°	—	—	6.2	sehr leicht löslich

Das benachbarte Metaxylidin unterscheidet sich von allen seinen Isomeren durch die grosse Löslichkeit seines Sulfates, die Schwierigkeit, mit der es acetylirt wird, den hohen Schmelzpunkt und die schwere Verseifbarkeit seiner Acetverbindung.

Im technischen Xylidin ist es nur in kleiner Menge enthalten, so dass man zur Reindarstellung von grösseren Quantitäten Material aus-

gehen muss. Die Proportion des *v*-Metanitroxyls, welche man bei der Nitrirung des Metaxylols erhält, dürfte wahrscheinlich von den Bedingungen der letzteren abhängen (Temperatur, Concentration der Säuren, Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Salpetersäure). In allen von uns untersuchten Fällen war sie immer gering¹⁾.

Das Xylenol²⁾ aus dem *v*-Metaxylidin in bekannter Weise dargestellt, bildet weisse Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht löslich sind und sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft leicht verflüchtigen. Es schmilzt bei ca. 48°; nach dem Sublimiren bei 49°. Seine Analyse ergab die richtigen Zahlen.

	Ber. für C ₈ H ₉ (OH)	Gefunden
C	78.69	78.83 pCt.
H	8.09	8.2 „

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

577. E. Nölting: Ueber die Sulfosäure des Phenylcarbaminsäuremethylesters.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

W. Hentschel³⁾ hat durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenylcarbaminsäuremethylester, $\text{CO} \begin{cases} \text{N} < \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$, eine Verbindung der Formel C₈H₉NSO₅ erhalten, die er für Amidosulfobenzoesäuremethylester, C₆H₅ $\begin{cases} \text{COOCH}_3 \\ \text{NH}_2 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$ hielt, und deren Verhalten er eingehender studirt hat. Später⁴⁾ kommt Hr. Hentschel zu der Ansicht, dass diese Verbindung wohl doch nur die Sulfosäure des Phenylcarbaminsäuremethylesters, C₆H₅ $\begin{cases} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$, sein möge, ohne sich indessen bestimmt darüber auszusprechen. Einige

¹⁾ Die Bildung des symmetrischen Nitrometaxylols beim Nitriren des Metaxylols nachzuweisen, ist mir immer noch nicht gelungen. Es würde interessant sein, zu erfahren, ob andere Fachgenossen dasselbe aufgefunden haben.

²⁾ Vergl. Jacobsen, Ueber sonstige Bildungsweise des *v*-Metaxylensols, diese Berichte XXI, 2828.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 977.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F., XXXIV, 423.

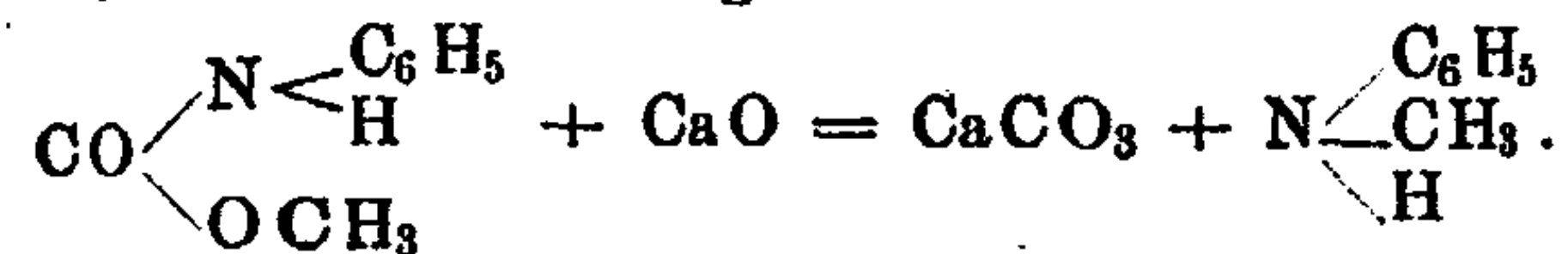
Versuche, die ich schon vor längerer Zeit über diesen Körper, gemeinschaftlich mit Hrn. Th. Baumann angestellt habe, scheinen mir zu beweisen, dass derselbe der letzteren Formel entspricht.

Wäre er nämlich das Derivat einer Amidosulfobenzoësäure, so würde er sich diazotiren lassen; dies ist uns aber unter keinen Umständen gelungen. Andererseits haben wir denselben Körper mit Leichtigkeit aus Sulfanilsäure erhalten können, unter Bedingungen, unter denen ein Eintritt des Carboxyls in den Benzolkern unwahrscheinlich erscheint. Löst man nämlich ein Molekül sulfanilsaures Natron in Wasser, fügt ein Molekül Methylchlorformiat, $\text{Cl} \cdot \text{COOCH}_3$ hinzu, erwärmt bis zur Lösung des Aethers und setzt dann ein Molekül Natron hinzu, so krystallisirt beim Erkalten das Natronsalz der Carbomethoxylsulfanilsäure oder wie man diese Verbindung auch nennen kann, des Sulfocarbanilsäuremethylesters aus, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{COOCH}_3 \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{cases}$.

Diese Bildungsweise ist derjenigen der Acetylsulfanilsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$, ganz analog, was auch für eine ähnliche Constitution der beiden Verbindungen spricht.

Die Amidosulfobenzoësäure von Hentschel¹⁾ scheint mir nach Vorstehendem wahrscheinlich als Phenylcarbaminsäuresulfosäure (Sulfo-phenylcarbaminsäure) $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{NH} \cdot \text{COOH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$, aufgefasst werden zu müssen, so dass die directe Einführung des Carboxyls in das Anilin mittelst der Chlorameisensäureäther überhaupt sehr problematisch wird²⁾.

Schliesslich möchte ich noch einen Versuch erwähnen, den ich mit dem Carbanilsäuremethyläther angestellt habe. Ich dachte, dass sich durch Erhitzen mit Kalk aus demselben glatt Monomethylanilin bilden könne, nach der Gleichung:



Der Versuch hat diese Erwartung nur theilweise bestätigt. Erhitzt man den Ester mit dem doppelten Gewicht Kalk auf circa 260°, versetzt mit Wasser und treibt mit Dampf über, so erhält man ein Destillat, welches Anilin, Monomethylanilin und Dimethylanilin enthält, die sich nach bekannten Methoden nachweisen und trennen lassen, während sich im Rückstande beträchtliche Mengen von Carbanilid finden.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

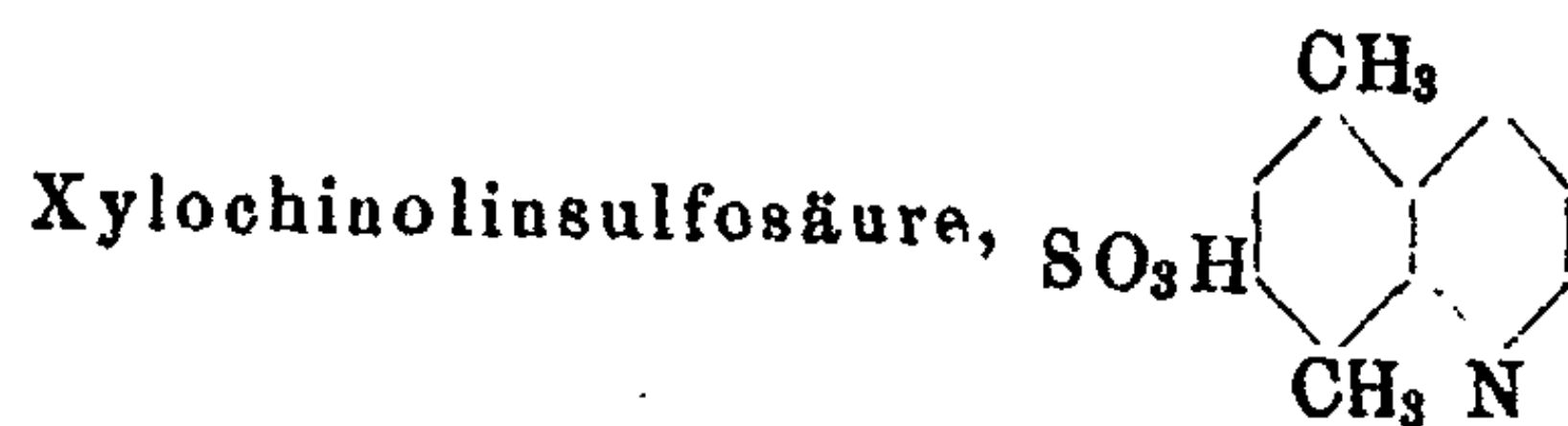
¹⁾ Diese Berichte XVII, 1287.

²⁾ In Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., S. 379 wird die betreffende Verbindung auch schon als Sulfocarbanilsäuremethylester angesprochen.

578. E. Nölting und J. Frühling: Zur Kenntniss der Paraxylochinolinsulfosäuren.

(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer von dem einen von uns gemeinschaftlich mit O. Kohn¹⁾ veröffentlichten Arbeit über Xylidinsulfosäuren wurde angegeben, dass die durch Nitriren und nachheriges Reduciren aus der Paraxylol-sulfosäure erhaltene Amidosäure mittelst der Skraup'schen Reaction in eine Xylochinolinsulfosäure übergeführt werden kann. Es wurde hieraus geschlossen, dass der betr. Säure $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3H)(NH_2)$ die Constitution 1, 4, 2, 6 zukomme, da sie von der schon bekannten Säure 1, 4, 2, 5 verschieden ist, und die dritte mögliche Isomere, 1, 4, 2, 3, entweder kein Chinolinderivat, oder unter Abspaltung der Sulfogruppe Xylochinolin liefern müsse. Wir haben diese Säure, deren Bildung damals nur constatirt wurde, jetzt etwas näher untersucht und einige weitere Sulfoderivate des Xylochinolins dargestellt.



Je 25 g der aus Paraxylolsulfosäure durch Nitriren und Reduciren erhaltenen Xylidinsulfosäure wurden mit 15 g Nitrobenzol, 40 g Glycerin und 60 g Schwefelsäure auf dem Sandbade während circa 3 Stunden erhitzt, mit der Vorsicht, den Kolben jedesmal vom Feuer wegzunehmen, wenn die Reaction zu heftig wurde. Nach dem Erkalten und Abtreiben des Nitrobenzols mit Wasserdampf scheidet sich die Chinolinsulfosäure als dunkel gefärbte Krystallmasse ab, und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt. Sie erscheint in Form von kurzen weissen Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem Wasser sowie in verdünnter Essigsäure sehr leicht löslich sind.

Das Moleculargewicht der Säure wurde durch Titriren mit Zehntel-Normalnatron bestimmt.

Ber. für $C_{11}H_{10}N(SO_3H)$	Gefunden
NaOH 16.87	16.9 pCt.

Das Baryumsalz bildet kleine, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten, welches bei 150° entweicht.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 144.

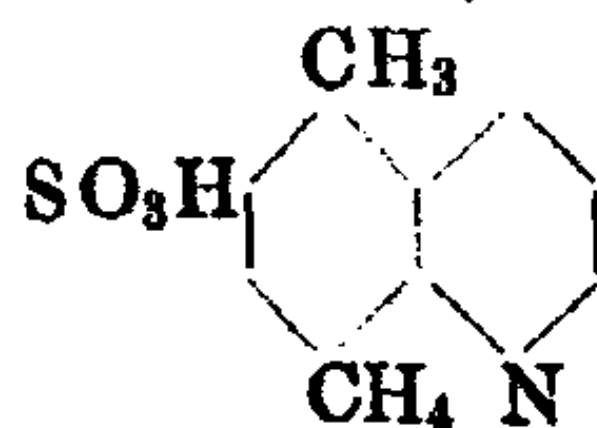
	Berechnet für $(C_{11}H_{10}NSO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
H ₂ O	2.87	2.96 pCt.
Ba (im wasserfreien Salz)	22.49	21.86 »

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich und enthält ein Molekül Wasser. (Gefunden 5.98, berechnet 6.05 pCt.)

Wir haben auch aus der Paraxylidinparasulfosäure



welche durch Sulfonieren von Paraxylidin erhalten wird, auf die gleiche Weise die Chinolinverbindung dargestellt, welcher die Formel



zukunft kommen muss. Dieselbe ähnelt ihrer Isomeren, ist aber schwerer löslich. Das Moleculargewicht wurde ebenfalls durch Titrieren mit Zehntel-Normalnatron bestimmt.

Das Baryumsalz bildet ziemlich leicht lösliche perlmutterglänzende Blättchen; es enthält je nach Umständen 1 oder 2 Moleküle Krystallwasser. In zwei Proben fanden wir 5.97 und 5.01 pCt., in einer anderen 2.96; für 2H₂O berechnen sich 5.58, für 1H₂O 2.87; im getrockneten Salz 22.3 pCt. Ba.

Das Kaliumsalz bildet feine weisse Nadeln oder Blättchen, die wasserfrei sind.

	Gefunden	Berechnet
K	13.9	14.2 pCt.

Beide Xylochinolinsulfosäuren oder ihre Salze liefern, mit überschüssigem Chlorammonium gemischt, bei der trockenen Destillation Paraxylochinolin; dasselbe lässt sich aber einfacher aus Paraxylidin darstellen.

Das Paraxylochinolin wird von rauchender Schwefelsäure nur schwierig angegriffen, jedoch gelang die Sulfonierung durch 36 stündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit dem Fünffachen der theoretischen Menge von Schwefelsäure von 25 pCt. SO₃.

Aus dem Reactionsproduct wurde das Baryumsalz und aus diesem wieder die freie Säure dargestellt, die sich durch Titration und Analyse des Baryumsalzes als eine Monosulfosäure erwies.

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.21	22.49 pCt.

Ein genauer Vergleich der freien Säure sowie der Salze mit den zwei vorher beschriebenen zeigte, dass sie mit der zweiten, der aus

Paraxylidinparasulfosäure identisch war. Auch hier wurden im Baryumsalz manchmal zwei, einmal 1 Molekül Krystallwasser gefunden, jedoch ist in Anbetracht des Verhaltens der freien Säure sowohl wie der Salze eine Verwechslung mit der aus Paraxylidinmeta-sulfosäure erhaltene Chinolinverbindung ausgeschlossen.

Mülhausen i./E. Chemie-Schule.

579. E. Nölting und B. Pick: Ueber Dinitroorthoxylenole.
(Eingegangen am 1. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wenn man das beim Nitriren von Orthoxylol sowohl mit Salpetersäure allein, als auch mit Salpeterschwefelsäure erhaltene rohe Nitroxylol mit Ammoniak oder kohlsaurem Ammoniak wäscht, so scheidet sich das goldgelbe Ammoniaksalz einer Substanz ab, die zuerst von Jacobsen¹⁾ beobachtet, aber nicht näher untersucht worden ist. Im Besitze einer gewissen Quantität dieses Körpers, die von zu verschiedenen Zeiten ausgeführten Nitirungen des Orthoxylols mit Salpeterschwefelsäure herstammte, haben wir denselben etwas näher untersucht.

Das Ammoniumsalz löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser. Durch Zersetzen desselben mit Säure erhält man einen Körper, der in Wasser sehr schwer, in kochendem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich ist, und gelbe bei 127° schmelzende Nadeln oder compacte Krystalle bildet. Die Substanz ist einheitlich; durch fractionirte Krystallisation des Salzes oder der freien Säure liess sich kein anderes Product in irgend erheblicher Menge nachweisen.

Die Analyse zeigte, dass ein Dinitroorthoxylenol vorlag.

Ber. für $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$	Gefunden
C 45.28	45.65 pCt.
H 3.77	4.00 »
N 13.20	13.08 »

Um zu sehen, welches der beiden Orthoxylenole diesem Dinitro-derivate zu Grunde läge, haben wir die beiden Ortho-Xylidine durch Diazotiren und Erwärmen der Diazoverbindungen mit Salpetersäure in die entsprechenden Dinitroxylenole übergeführt.

1 gr krystallisirtes Xylidin 1. 2. 4 wurde in 2.2 gr HNO_3 spec. Gewicht 1.33 und 10 gr Wasser heiss gelöst, die Lösung in einem

¹⁾ Diese Berichte XVII, 160.

Kältegemisch, in dem sich das Nitrat theilweise ausschied, mit 0.62 g Natriumnitrit behandelt. Die so erhaltene Diazolösung wurde in 5 cem erwärmte Salpetersäure von 1.33 eingegossen, und bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung erwärmt. Es schied sich ein fester, rothbrauner Körper ab, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen gelben Nadeln erhalten wurde, die bei 126—127° schmolzen. Ausbeute an reinem umkrystallisirten Product circa 1 gr.

Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass sich ein Dinitroxylenol gebildet hatte.

	Berechnet	Gefunden
N	13.2	13.36 pCt.

In Aussehen und Löslichkeit stimmten das freie Dinitroxylenol sowohl wie seine Salze vollkommen mit dem aus Xylol erhaltenen überein.

Das flüssige Orthoxylidin 1. 2. 3, in der gleichen Weise behandelt, ergab ein in der Wärme flüssiges Product, welches beim Abkühlen erstarrte und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kleinen hellgelben, bei 82° schmelzenden Nadelchen erhalten wurde. Die Stickstoffbestimmung zeigte, dass ebenfalls eine Dinitroverbindung vorlag.

	Berechnet	Gefunden
N	13.2	13.4 pCt.

Das Ammoniumsalz bildet ebenfalls gelbe Nadeln, die aber im Wasser leichter löslich sind, als diejenigen der isomeren Verbindung.

Herr Jacobsen hatte die Güte, uns eine Probe des gelben, bei 127° schmelzenden Körpers zuzuwenden, welchen er bei der Nitrirung des Orthoxylols mit rauchender Salpetersäure allein erhalten und in welchem er ebenfalls einen dem Dinitroxylenol entsprechenden Stickstoffgehalt gefunden hatte. Gleichzeitig theilte er uns mit, dass er die Bildung eines zweiten bei 82° schmelzenden Körpers in sehr kleiner Menge beobachtet habe. Ein directer Vergleich mit dem aus krystallisirtem *o*-Xylenol dargestellten Derivate ergab auch, wie zu erwarten, die Identität des Jacobsen'schen mit demselben.

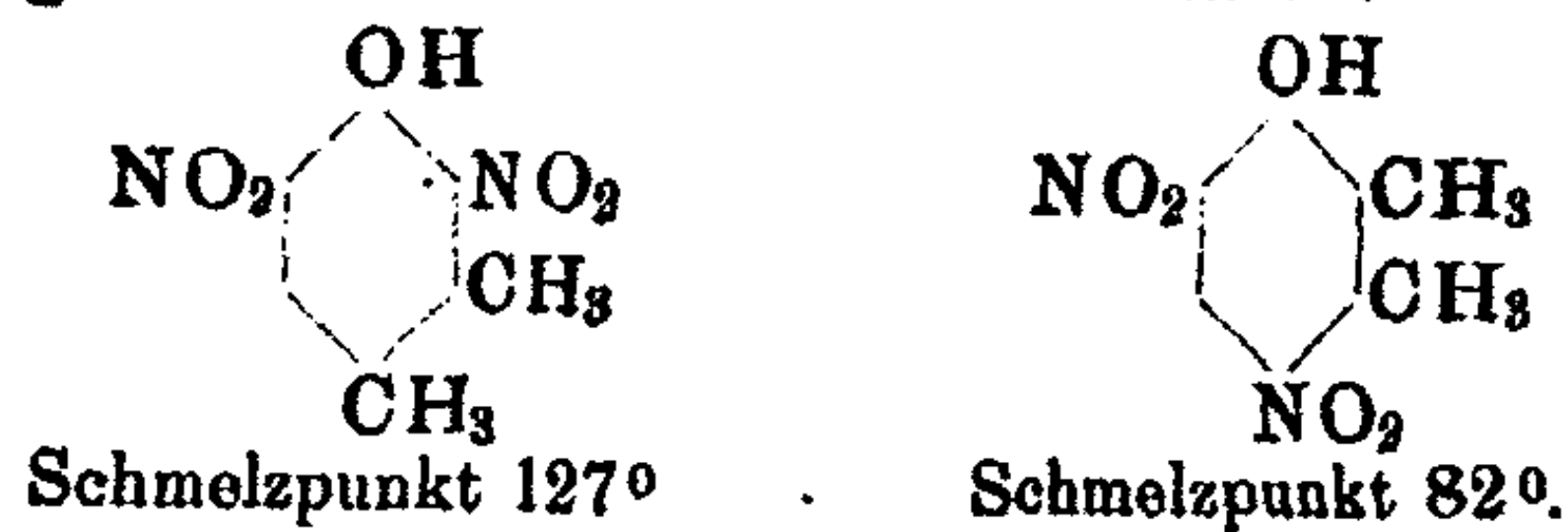
Der bei 82° schmelzende ist jedenfalls das Dinitroderivat des flüssigen Orthoxylenols gewesen.

Wie bei der Nitrirung des Toluols sich die Dinitroderivate der beiden Kresole bilden¹⁾, werden also bei der Nitrirung des Orthoxylols Dinitroxylenole gebildet, nur findet hier die Bildung des einen in ganz vorwiegendem Grade statt.

Da die Nitrogruppen zum Hydroxyl stets in Ortho und Para stehen und ein Eintritt in Meta bis jetzt nie beobachtet worden ist,

¹⁾ Nöltting, diese Berichte XVIII, 2670 (Anmerkung).

lässt sich wohl mit Sicherheit annehmen, dass den beiden Dinitroxylolen folgende Constitutionsformeln zukommen:



Die concentrirten Lösungen der Ammoniaksalze der beiden Dinitroxylolen geben mit Metallsalzen folgende Reactionen:

Dinitroxylol. Schmp. 127°.	Dinitroxylol. Schmp. 82°.
BaCl ₂ Goldgelbe Nadeln.	Orangegelbe Nadeln.
CuSO ₄ Hellgelbe Nadeln. (Erst nach einiger Zeit.)	Hellgelbe Nadeln.
CaCl ₂ Fast weisse Nadeln.	Goldgelbe Nadeln.
AgNO ₃ Brauner, pulveriger Niederschlag.	Orange farbiger Niederschlag.
Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Kein Niederschlag.	Hellgelbe Nadeln.
ZnSO ₄ „ „	„ „
MnSO ₄ „ „	„ „
	(Erst nach einiger Zeit entstehend.)
Cr ₂ (SO ₄) ₃ „ „	Weisses Pulver.

Die letzteren vier Salze bringen in der Lösung des Ammoniaksalzes des Dinitroxylols, Schmelzpunkt 127°, keinen Niederschlag hervor, da das betreffende Salz schon ziemlich schwer löslich ist.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

580. Nicolaus Zelinsky: Ueber die Producte der Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureester (einfache und bequeme Darstellungsweise der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren).

[Chemisches Laboratorium der Universität zu Odessa.]

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

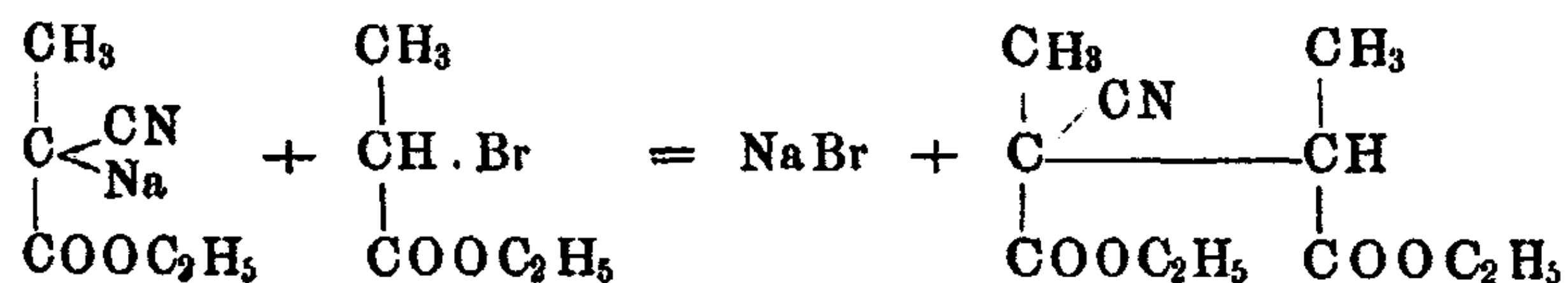
Mit dem Studium der Isomerieverhältnisse der Thiophendicarbonsäure weiter beschäftigt, bedurfte ich bedeutender Quantitäten von symmetrischer Dimethylbernsteinsäure, aus der ich wie bekannt¹⁾ nach der Volhard'schen Reaction ein $\beta\beta$ -Thioxen erhielt. Von allen

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1835.

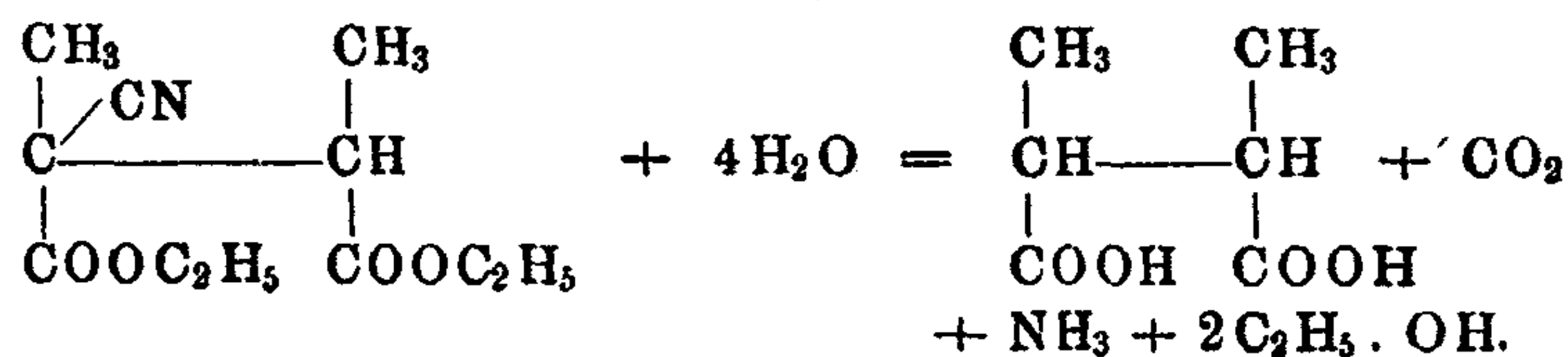
bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung von symmetrischer Dimethylbernsteinsäure erwies sich, wie zu erwarten war, die Bischoffsche¹⁾ Methode als die geeignetste, ausgehend von dem Malonsäureester, Natrium, α -Brompropionsäureester und Jodmethyl. Diese Methode führt allerdings schnell zum Ziele, aber sie giebt nicht vollkommen befriedigende Ausbeute, da die Einführung der Methylgruppe in monosubstituirte Malonsäureester bei weitem keine quantitative Reaction darstellt; ausserdem bedarf man bei dieser Methode einer bedeutenden Menge von theuerem Malonsäureester, was natürlich die Arbeit sehr erschwert.

In Folge des Gesagten war es für mich von grossem Interesse eine andere, wohlfeilere und bessere Ausbeute erzielende Methode zur Darstellung der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure auszuarbeiten. Meine Versuche haben mich zu gewünschten Resultaten geführt, die ich mitzutheilen mir erlaube.

In Anbetracht der elektronegativen Natur der Cyangruppe, die durch die Arbeiten Victor Meyer's²⁾ über Ersetzbarkeit des Wasserstoffs der Methylengruppe in Benzylcyanid erwiesen ist, wie auch durch die Arbeiten Haller's³⁾ über Cyanessigäther, war natürlich zu erwarten, dass der noch unbekannt α -Cyanpropionsäureester auch die Eigenschaft besitzen werde, den Wasserstoff der Gruppe $\cdot\text{CH}\cdot\text{CN}$ durch Natrium zu ersetzen, und dann würde sich die Synthese der Dimethylbernsteinsäure, — von α -Cyanpropionsäureester, Natrium und α -Brompropionsäureester ausgehend, — durch folgende Reaction ausdrücken lassen:



Der auf diese Weise erhaltene Dimethylcyanbernsteinsäureester müsste bei Verseifung und Spaltung mit Salzsäure die symmetrische Dimethylbernsteinsäure liefern, gemäss folgender Gleichung:



¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 284, 54.

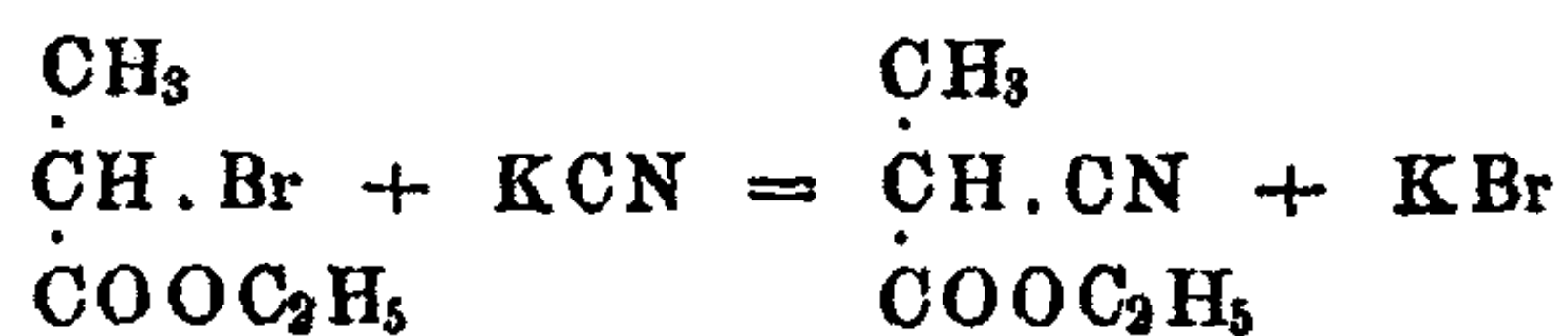
²⁾ Diese Berichte XX, 534, 2944; XXI, 1291, 1308.

³⁾ Compt. rend. 104, 1627.

Die Darstellung des α -Cyanpropionsäureesters und die Untersuchung seiner Eigenschaften zeigte, dass er wirklich zu den soeben angeführten Reactionen fähig ist, und dass neben dem α -Cyanpropionsäureester bei unmittelbarer Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureester sich auch in bedeutender Menge symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester bildet.

α -Cyanpropionsäureester und symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester.

Auf 258 g α -Brompropionsäureester wurde 96 g Cyankalium (96—98 pCt.) und 130 g absoluter Alkohol genommen. Cyankalium wird in geringem Ueberschuss, als nach der Gleichung



erforderlich ist, genommen. Die Einwirkung von Cyankalium auf den α -Brompropionsäureester wird unter folgenden Bedingungen ausgeführt. Fein zerriebenes Cyankalium wird in einem Kolben mit Alkohol übergossen und zu der auf diese Weise erhaltenen breiartigen Masse wird die ganze Menge α -Brompropionsäureester hinzugefügt. Das Cyankalium löst sich ziemlich leicht in der Mischung von Brompropionsäureester und Alkohol. Dann wurde die ganze Masse gegen sechs Stunden bei häufigem Umschütteln gekocht. Die Erhitzung wird am besten durch heisse Luft mit Hilfe des Babo'schen Trichters erzielt. Nach erfolgter Erhitzung stellt das Product der Reaction eine ziemlich dicke, gelblichgefärbte Flüssigkeit mit schwachem Blausäuregeruch dar. Wenn aber die Erhitzung auf dem Sandbade vorgenommen wurde, so war die Flüssigkeit dunkel gefärbt, hatte einen starken Blausäuregeruch und die Ausbeute an Cyanpropionsäureester war bedeutend geringer. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit abgesaugt und mit geringer Menge Alkohol gewaschen. Nach Hinzufügung von Wasser schied sich eine schwere ölige Schicht ab, welche einige Male mit Wasser gewaschen wurde. Das auf diese Weise gewonnene ölige Product wurde mit Hilfe des Dephlegmators fractionirt und dabei die folgenden Fractionen erhalten:

155—170° (Hauptmenge 160—165°)	. . .	37 g
170—180°	13.5 g
180—190°	5.5 »
190—195°	4 g
195—200°	18 »
200—240°	8 »
240—275° (ohne Dephlegmator)	61 »

Bei wiederholter Fractionirung wurden folgende drei Hauptfractionen erhalten:

155—170°	45 g
195—200°	27 »
240—275° (Hauptmenge 265—275°)	64 »
	136 g

Die zwischenliegenden Fractionen machten zusammen 6—7 g aus. Bei weiterer Untersuchung ergab sich, dass die Fraction (155—170°) der Hauptmenge nach α -Brompropionsäureester, die Fraction (195—200°) α -Cyanpropionsäureester, die Fraction (240—275°) symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureester darstellt. Die Analyse der Fraction 195—197° ergab:

0.2852 g Substanz ergaben bei Verbrennung 0.487 g Kohlensäure und 0.1529 g Wasser.

0.1240 g Substanz ergaben bei Verbrennung 0.259 g Kohlensäure und 0.0884 g Wasser.

0.1444 g Substanz ergaben bei Verbrennung 13.6 ccm Stickstoff bei 757 mm Barometerstand und 23° C.

	Versuch			Theorie für
	I.	II.	III.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \cdot \text{CN} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
C .	56.47	56.95	—	56.69 pCt.
H	7.22	7.47	—	7.08 »
N	—	—	10.6	11.00 »

Der α -Cyanpropionsäureester stellt eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit mit einem an die Nitrile erinnernden Geruch dar, welche bei 197—198° C. siedet. Bei Bestimmung des spec. Gewichts wurde erhalten:

Pyknometer + Aether	3.383	} bei 24.5° C.
» + Wasser	3.3232	
»	1.1291	

Demnach spec. Gewicht bei 24.5° C. = 1.0275.

Die Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Victor Meyer ergab: 0.0552 g Substanz verdrängten 10.6 ccm Luft bei 24° C. und 749 mm Barometerstand.

	Versuch	Theorie für
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \cdot \text{CN} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
D	4.6	4.4

Die durch den Versuch etwas grösser erhaltene Dampfdichte, wie auch das etwas grössere spec. Gewicht, als nach der Theorie zu

erwarten war, lassen sich durch die in dem α -Cyanpropionsäureester enthaltene geringe Menge von α -Brompropionsäureester erklären, der durch die fractionirte Destillation sehr schwer zu beseitigen ist.

Die Untersuchung der Fraction (240—275°) ergab, dass sie fast ganz aus symmetrischem Dimethylcyanbernsteinsäureester bestand, der ohne Zersetzung bei 265—275° übergeht. Bei nochmaliger Fractionirung ergab er den Siedepunkt 272—273° C. Seinem Geruche nach erinnert er sehr an die Nitrile. Die Elementaranalyse ergab:

0.1831 g Substanz ergaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3888 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser.

0.1446 g Substanz ergaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3061 g Kohlensäure und 0.0978 g Wasser.

0.1611 g Substanz ergaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 25° C. und 750 mm Barometerstand.

	Versuch			Theorie	
	I.	II.	III.	für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \cdot \text{CN} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
C	57.90	57.73	—	58.15 pCt.	
H	7.70	7.51	—	7.49 >	
N	—	—	6.55	6.12 >	

Specificisches Gewicht:

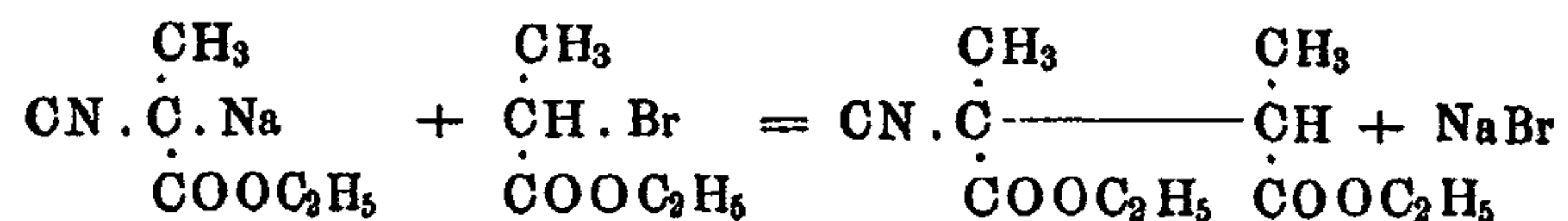
Gewicht des Pyknometers	1.197	} bei 24.5° C.
» » » + Wasser	2.5108	
» » » + Aether	2.5866	

Daraus ergibt sich das spec. Gewicht bei 24.5° C. zu 1.0577.

Das Verhalten des α -Cyanpropionsäureesters zu metallischem Natrium und Natriumalkoholat erinnert vollkommen an Malonsäureäther und Acetessigäther. Beim Eintragen des Natriums in die Lösung des α -Cyanpropionsäureesters in trockenem Benzol ist eine ziemlich energische Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen, die nach einiger Zeit nachlässt, aber bald darauf wieder durch Erhitzung auf dem Wasserbade zu Tage tritt. Die erhaltene breiartige Masse wurde schnell abgesaugt, behufs Entfernung der Spuren von Natrium mit geringer Menge absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Natriumcyanpropionsäureester stellt eine sehr hygroskopische Substanz dar, die an der Luft schnell zerfließt. Bei Bestimmung des Natriums in derselben wurde etwa 1 pCt. des Metalls mehr erhalten, als für den Natriumcyanpropionsäureester erforderlich ist. Weit besser und schneller geht die Ersetzung des Wasserstoffs durch Natrium im α -Cyanpropionsäureester bei Anwendung des Alkoholats.

Darstellung des symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureesters aus Natriumcyanpropionsäureester und α -Brompropionsäureester.

Zur alkoholischen Lösung des Natriums (0.72 g) wurde allmählich α -Cyanpropionsäureester (4 g) hinzugesetzt und behufs Vermeidung starker Erhitzung wurde das Gemisch durch Wasser abgekühlt. Darauf wurde in kleinen Portionen α -Brompropionsäureester (5.6 g) zugesetzt; nach zwei, drei Minuten begann Natriumbromid sich abzuscheiden und die ganze Masse gerieth von selbst ins Sieden. Die Reaction dauerte nicht über zehn Minuten und nach Abkühlung zeigte die Flüssigkeit keine alkalische Reaction mehr. Die Ingredienzien wurden gemäss folgender Gleichung genommen:



Nach Entfernung des Alkohols wurde zu dem Product der Reaction Wasser hinzugefügt und die ölige Schicht mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abgedunstet und so 5 g eines schweren Oeles erhalten, welches einer Destillation unterworfen wurde. Die Temperatur stieg schnell bis zu 269° und alles ging bei $269\text{--}275^\circ$ über. Wie dem Siedepunkte, so auch dem Geruche nach erinnert dies Oel an symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureester. Die Stickstoffbestimmung bestätigte es.

0.1473 g Substanz gaben bei Verbrennung 8.2 ccm feuchten Stickstoff bei 25° C. und 757 mm Barometerstand.

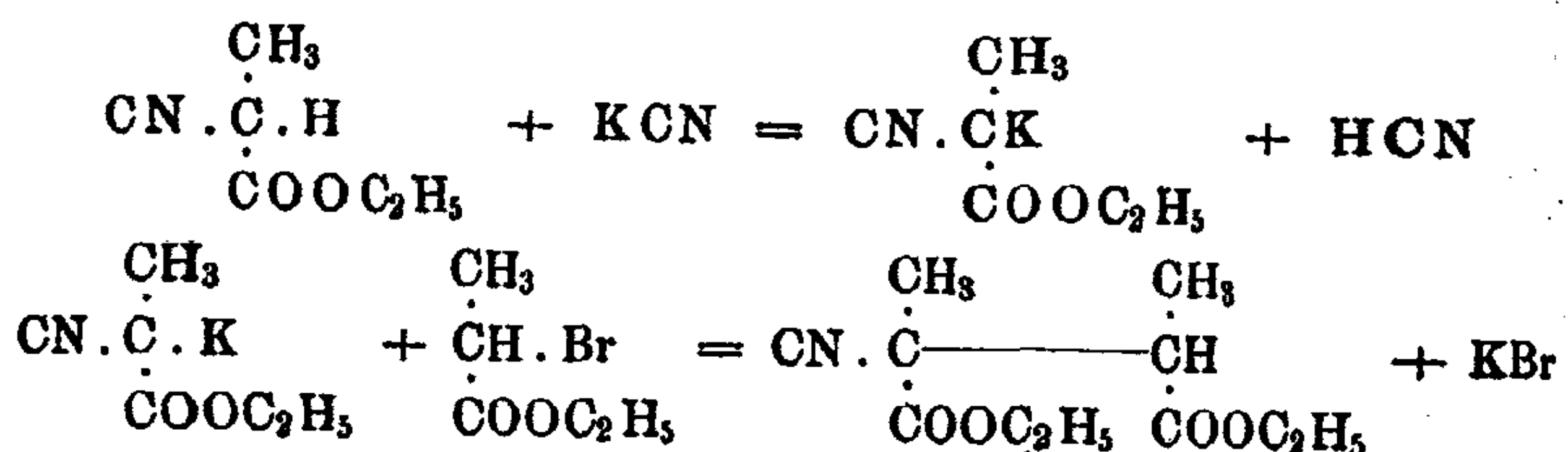
	Theorie
Versuch	für $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CN} \cdot \text{C} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$
N 6.18	6.12 pCt.

So ist es leicht, den α -Cyanpropionsäureester fast quantitativ in symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureester überzuführen und diesen letzteren, wie weiter unten nachgewiesen wird, in symmetrische Dimethylbernsteinsäure.

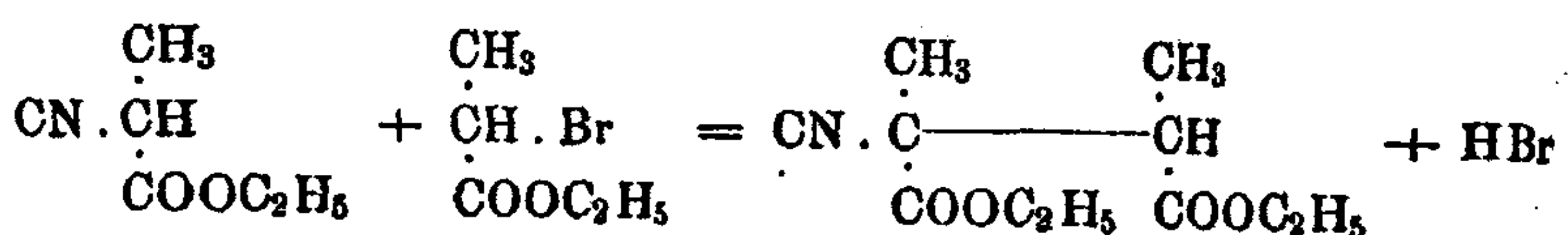
Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureester zwei Hauptproducte der Reaction erhalten werden: α -Cyanpropionsäureester und symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester; den noch intact gebliebenen α -Brompropionsäureester kann man bei weiterer Behandlung mit Cyankalium wieder in vorerwähnte Producte überführen. Neben diesen Producten erhält man in sehr geringer Menge eine äusserst schöne krystallinische Substanz, welche Stickstoff enthält (gegen 18 pCt.). Bei Anwendung

grossen Ueberschusses von Cyankalium erhält man diese Substanz in etwas grösserer Menge. Gegenwärtig bin ich mit Hrn. stud. Bit-schichin beschäftigt die chemische Natur dieses eigenthümlichen Körpers aufzuklären; über die Resultate unserer Untersuchungen hoffen wir in Bälde berichten zu können.

Die Bildung des symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureesters bei unmittelbarer Einwirkung des Cyankaliums auf α -Brompropion-säureester lässt sich am wahrscheinlichsten durch folgende Reactionen erklären:



oder:



Welche Reaction der Wirklichkeit entspricht, werden weitere Untersuchungen zeigen. Die Bildung ähnlicher Condensationsproducte bei Einwirkung von Cyankalium auf α -bromsubstituirte Derivate scheint eine allgemeine Reaction zu sein. So hat z. B. Franchimont¹⁾ bei Einwirkung von Cyankalium auf Bromphenyllessigsäure statt der erwarteten Phenylmalonsäure Dibenzylidicarbonsäure erhalten. Reimer²⁾ weist auf die Bildung des Dicyanstilbens und Dicyandibenzyls aus Phenylbromacetonitril und Cyankalium hin, wobei er nicht erklärt, durch welche Reaction diese Producte entstehen.

Verhalten des symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureesters beim Kochen mit Salzsäure.

Bei Erhitzung mit Salzsäure (1 Volum concentrirter Säure + 1 Volum Wasser) circa 6—8 Stunden war die Verseifung zu Ende. Nach dem Erkalten schied sich aus der Lösung in beträchtlicher Menge eine Krystallisation als undurchsichtige, matte und sehr feste kleine Nadeln ab, die für die symmetrische Dimethylbernsteinsäure charakteristisch sind. Diese Krystalle wurden von der Lösung abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Säure liegt

¹⁾ Diese Berichte V, 1048.

²⁾ Diese Berichte XIV, 1802.

bei 192° C., wobei diese Säure, ein oder zwei Grad höher erhitzt, sofort Wasser abspaltet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1131 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2032 g Kohlensäure und 0.0730 g Wasser.

	Versuch	Theorie für
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$
C	49.00	49.32 pCt.
H	7.17	6.85 »

Was das Filtrat anbelangt, so wurde es auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, welche letzterer sich nach Abkühlung in eine Krystallmasse verwandelte, die noch eine geringe Menge irgend einer öligen Substanz enthielt. Die Krystalle wurden abgesaugt und bei Erwärmung in wenig Wasser gelöst. Nach Erkalten schieden sich in äusserst geringer Menge die matten Krystalle der schwer löslichen Säure (Schmelzpunkt 192°) ab. Durch Aether wurde aus der Lösung eine Säure entzogen, welche nach Entfernung des Aethers als farblose, reine Krystallmasse zurückblieb. Der Schmelzpunkt dieser Säure lag bei 117—118° C. Die Analyse ergab:

0.1421 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2579 g Kohlensäure und 0.0897 g Wasser.

	Versuch	Theorie für
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$
C	49.49	49.32 pCt.
H	7.01	6.85 »

Das Silbersalz dieser Säure wurde aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung mit salpetersaurem Silber erhalten und setzte sich als weisser krystallinischer Niederschlag ab, der in Wasser schwer löslich ist. Das Salz wurde gut mit Wasser gewaschen, getrocknet und analysirt.

0.2904 g Substanz gaben 0.1732 g Silber.

	Versuch	Theorie für
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \quad \\ \text{COOAg} \quad \text{COOAg} \end{array}$
Ag	59.64	59.92 pCt.

Diese niedrig schmelzende symmetrische Dimethylbernsteinsäure steigert bei wiederholter Krystallisation aus Wasser etwas ihren Schmelzpunkt. So erhält man bei langsamer Krystallisation der wässrigen Lösung schön ausgebildete, durchsichtige, prismatische Krystalle, die bei 123—124° schmelzen. Diese Temperatur muss

auch den eigentlichen Schmelzpunkt der in Wasser leicht löslichen symmetrischen Dimethylbernsteinsäure darstellen. Was die Ausbeute anbetrifft, so ist sie folgende: 115 g symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester gaben bei Verseifung mit Salzsäure gegen 30 g in Wasser schwer löslicher symmetrischer Dimethylbernsteinsäure und 18 g in Wasser leicht löslicher Säure; im Ganzen 48 g, was 65 pCt. der theoretischen Ausbeute beträgt.

Die Bildung beider isomerer symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren bei Verseifung des Productes mit Salzsäure, das durch directe Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureester entsteht, erscheint als sehr ergiebige Reaction, da man in bedeutender Quantität diese beiden interessanten Isomeren erhalten kann, wodurch das nähere Studium derselben sehr erleichtert wird. Allerdings kann nur eine ausführliche Untersuchung verschiedener Derivate dieser isomeren Säuren mit der Zeit die Frage über ihre Isomerie und ihr Verhältniss zu den Säuren lösen, die Otto und Beckurts und nachher Otto und Rössing¹⁾ bei Reduction der Pyrocinchonsäure und Dichloradipinsäure erhielten. Es unterliegt übrigens schon jetzt keinem Zweifel, dass die bei 193—194° schmelzende Butandicarbonsäure Otto's und Rössing's identisch ist mit der von mir aus α -Cyanpropionsäureester erhaltenen und auch mit der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt 187—188°), die Bischoff durch Malonsäuresynthese erhalten hat. Was die bei 118—120° C. schmelzende und leicht lösliche Butandicarbonsäure Otto's und Rössing's betrifft, so unterscheidet sich diese Säure bezüglich des Schmelzpunktes von der leicht löslichen und bei 123—124° schmelzenden Säure, die ich, von α -Cyanpropionsäureester ausgehend, erhalten habe. Bischoff theilt unter anderem etwa vor einem Jahre in seiner Abhandlung »über symmetrische disubstituirte Bernsteinsäuren« mit, dass Voit bei Verseifung grosser Quantitäten von Dimethyläthyltricarbonsäureester in Einklang mit den Beobachtungen Leuckart's neben der hoch schmelzenden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure auch eine niedrig schmelzende Säure (120°) erhielt, die sich mit der Butandicarbonsäure Otto's und Rössing's identisch erwies. Eine weitere Untersuchung Bischoff's und Voit's über die beiden von ihnen erhaltenen Säuren giebt es bis jetzt nicht. Im Sommer dieses Jahres publicirten Bischoff und Hjelt²⁾ eine recht interessante Abhandlung über symmetrische Diäthylbernsteinsäuren. Die Beobachtungen Bischoff's über das Verhalten der Diäthylbernsteinsäuren bei höherer Temperatur und den Uebergang einer Säure in die andere sind zum grössten Theil übereinstimmend mit den Beobachtungen, die ich an

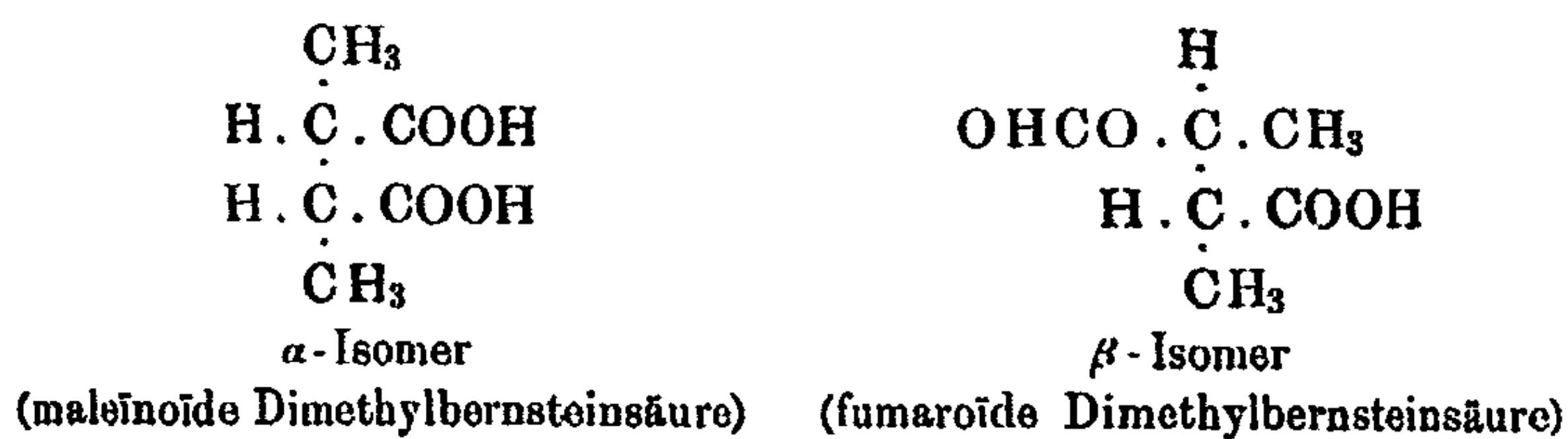
¹⁾ Diese Berichte XVIII, 826, 847; XX, 2736.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2089, 2097, 2102; XX, 3078.

beiden isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, welche bei Verseifung des symmetrischen Dimethylcyanbernsteinsäureesters erhalten wurden, gemacht habe.

Sich auf die analoge Structur der symmetrischen disubstituirten Bernsteinsäuren mit den Weinsäuren stützend, schlägt Bischoff vor, zum Unterschiede beider isomerer Säuren die hoch schmelzende und schwer lösliche Diäthylbernsteinsäure — Parasäure, die leicht lösliche und niedrig schmelzende — Antisäure zu nennen. Die nähere Analogie der symmetrischen disubstituirten Bernsteinsäuren mit den Weinsäuren ist wegen des Mangels an genügendem thatsächlichem Materiale noch nicht festgestellt, und daher scheint es mir bequemer zu sein, zur Unterscheidung der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren auf Grund ihrer Isomerie, die sehr an Fumarsäure und Maleinsäure erinnert, und ihrer Fähigkeit dasselbe Anhydrid bei Destillation zu bilden, die leicht lösliche und bei 123—124° C. schmelzende Säure »maleinoide« symmetrische Dimethylbernsteinsäure, die aber bei 192° schmelzende und schwer lösliche »fumaroide« symmetrische Dimethylbernsteinsäure zu nennen. Eine solche Bezeichnung giebt Adolf Baeyer¹⁾ zur Unterscheidung der beiden isomeren Hexahydroterephthalsäuren.

Victor Meyer und Karl Auwers²⁾ haben kürzlich durch ihre Untersuchung über die beiden isomeren Benzildioxime dargethan, dass einige gesättigte Verbindungen in zwei isomeren »stereochemischen Formeln« oder »Configurationen« vorkommen können. Beide Benzildioxime sind in ihrem chemischen Verhalten sehr ähnlich der Fumar- und Maleinsäure. Auf Grund dessen müssen sowohl die ungesättigten Moleküle der Fumar- und Maleinsäure, als auch die gesättigten Moleküle der beiden Benzildioxime und der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren, die viel Aehnliches in Bezug auf ihre chemische Natur besitzen, eine analoge Structur ihrer Moleküle haben. Somit wird die Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren sich am wahrscheinlichsten durch folgende stereochemische Formeln ausdrücken lassen:



¹⁾ Ueber Constitution des Benzols. Ann. Chem. Pharm. 245, 131.

²⁾ Untersuchungen über die zweite van't Hoff'sche Hypothese. Diese Berichte XX, 784.

Verhalten der symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren
bei höherer Temperatur.

Beim Erhitzen des bei 117—118° schmelzenden α -Isomeren (nach Umkrystallisiren aus Wasser steigt der Schmelzpunkt bis auf 123 bis 124°) steigt die Temperatur langsam bis zu 130° C., wobei Wasser übergeht, alsdann steigt die Temperatur rasch bis zu 234° C. und bei 234—235° geht ein öliges Product über, das in der Vorlage sogleich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Analyse dieses Productes zeigte, dass es ein ganz reines Anhydrid der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure darstellt.

0.2024 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.4152 g Kohlensäure und 0.1136 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $C_6H_8O_3$
C	55.94	56.25 pCt.
H	6.24	6.25 »

Dieses Anhydrid wurde in trockenem Aether gelöst und behufs Entfernung von Spuren der möglicherweise zurückgebliebenen Säure wurde die ätherische Lösung mit geglühter Potasche durchgeschüttelt und alsdann filtrirt; nach Entfernung des Aethers blieb eine krystallinische Masse in Gestalt kleiner Täfelchen, die einen Schmelzpunkt bei 87° ergaben. Auf diese Weise verliert die Säure (Schmelzpunkt 123—124°) bei Destillation Wasser und ergibt dasselbe Anhydrid, wie auch die hoch schmelzende (192°) symmetrische Dimethylbernsteinsäure, deren charakteristische Eigenschaft eine leichte Bildung des Anhydrids ist, das in Täfelchen krystallisirt und einen Schmelzpunkt bei 87° hat.

Einwirkung des Wassers auf Anhydrid der bei 123—124°
schmelzenden Säure.

Zur Lösung der Frage, in welche Säure dieses Anhydrid bei Fixirung der Elemente des Wassers übergeht, wurde folgender Versuch angestellt: 0.4 g Anhydrid wurde mit 3 g Wasser im Probircylinder übergossen; beim Erwärmen schmolz das Anhydrid unter dem Wasser und löste sich vollständig beim Kochen im Laufe einer Minute. Beim Erkalten schieden sich keine Krystalle ab, und dieses zeigte schon, dass ein Uebergang in die hochschmelzende und schwer lösliche Säure nicht stattgefunden. Die wässrige Lösung wurde einige Mal mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Entfernung des Aethers blieb eine krystallinische Säure zurück, die den Schmelzpunkt 118—119° C. ergab. Auf diese Weise ergab das Anhydrid der bei 123—124° schmelzenden Säure bei Behandlung mit einer geringen Menge von Wasser und bei kurzer Erhitzung die ursprüngliche Säure. Aus 0.4 g Anhydrid wurde 0.431 g Säure er-

halten; die theoretische Ausbeute müsste 0.456 g ergeben haben. Bei langsamer Krystallisation der wässrigen Lösung dieser Säure erhält man schön ausgebildete prismatische Krystalle mit einem Schmelzpunkt 123—124° C.

Bei Destillation der hochschmelzenden symmetrischen Dimethylbernsteinsäure, die aus α -Cyanpropionsäureester erhalten wurde, ist auch eine Abspaltung des Wassers, wie zu erwarten war, und Bildung des Anhydrids zu bemerken, das bei 234—235° übergeht. Dieses Anhydrid, aus trockenem Aether umkrystallisirt, schmolz bei 86 bis 87° C.

0.1218 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2506 g Kohlensäure und 0.0711 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $C_6H_8O_3$
C	56.11	56.25 pCt.
H	6.48	6.25 „

Zur Lösung der Frage, ob wirklich beide isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren dasselbe Anhydrid geben, wurde folgender Versuch gemacht: ungefähr gleiche Mengen von α - und β -Säure wurden in kleinen Kölbchen destillirt, und als die Temperatur bis auf 234° stieg, wurde das Anhydrid in kleine Bechergläschen, in denen sich Wasser befand, aufgefangen. In beiden Fällen wurde eine gleiche Menge Wasser genommen. Jeder Tropfen des Anhydrids erstarrte beim Fallen in's Wasser zu einer krystallinischen Masse. Beim Erhitzen gingen beide Anhydride, theilweise unter Wasser schmelzend, leicht in die Lösung über. Die Erhitzung mit Wasser dauerte in diesem Falle längere Zeit und zwar gegen 10—15 Minuten. Der Schmelzpunkt beider Anhydride unter Wasser lag bei ca. 71—72° C. Die wässrigen Lösungen ergaben nach Entfernung des Wassers über Schwefelsäure in beiden Fällen eine dem Aussehen nach gleichartige Krystallisation, die der Hauptmenge nach aus schön ausgebildeten, durchsichtigen, prismatischen Krystallen bestand, unter denen eine geringe Menge von kleinen, matten Krystallen zu bemerken war. Behufs Entfernung der letzteren wurde die Säure mit einer geringen Menge Wasser übergossen, wobei ein bedeutender Theil der Krystalle in Lösung überging; die kleinen, matten Krystalle aber erwiesen sich als schwer löslich und gaben einen Schmelzpunkt von 192° C. Bei der langsamen Krystallisation der wässrigen Lösung der leicht löslichen Säure wurden wieder schön ausgebildete Prismen mit einem Schmelzpunkte 123—124° erhalten; die weniger schön ausgebildeten Krystalle, die sich an den Wänden des Bechergläschens angesammelt hatten, schmolzen bei 120—121°.

Somit lässt sich die Schlussfolgerung machen, dass sowohl die α - als auch die β -symmetrische Dimethylbernsteinsäure bei Destillation dasselbe Anhydrid liefern, welches bei Behandlung mit Wasser in der

Hauptmasse die leicht lösliche und niedrig schmelzende (123—124°) α -symmetrische Dimethylbernsteinsäure regenerirt; eine Bildung der β -symmetrischen Dimethylbernsteinsäure geht auch vor sich, aber in weit geringerer Menge, wenigstens bei den Bedingungen, unter denen der Versuch angestellt wurde (kurze Erhitzung und geringe Menge Wasser).

Bei Bestimmung des Schmelzpunktes ist folgender Unterschied zwischen den α - und β -symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren zu bemerken: die α -Säure kann weit über ihren Schmelzpunkt (123—124°) erhitzt werden, und die Abspaltung des Wassers geht erst bei ca. 150° vor sich, während die β -Säure, bei 192° schmelzend, wie bekannt, sofort Wasser verliert. Auf Grund dessen ist es leicht anzunehmen, dass die β -Säure in Bezug auf die höhere Temperatur als eine weit beständigere Form erscheint, und deshalb halte ich auf Grund der vorhandenen Thatsachen die stereochemischen Formeln, die oben angeführt sind, für die wahrscheinlichsten.

Es ist sehr interessant zu untersuchen, in wiefern die Isomerie der beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren in verschiedenen Derivaten sich äussern wird. Versuche nach dieser Richtung hin sind schon begonnen. Ich glaube, dass zur Aufklärung der chemischen Natur der isomeren symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren noch viel zu thun bevorsteht, und indem ich eine sehr bequeme und wohlfeile Methode zur Darstellung dieser Säuren mittheile, halte ich mich berechtigt, neben Bischoff und anderen Forschern, mich mit dieser Frage zu beschäftigen.

Odessa: Organisches Univers.-Labor. des Hrn. Prof. Werigo.

581. Wm. L. Dudley: Einige Modificationen in den Methoden der organischen Verbrennungsanalyse.

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Die hier mitgetheilten Untersuchungen wurden in der Hoffnung unternommen, dass es gelingen möchte, die Methode der organischen Verbrennungsanalyse so zu modificiren, dass man dieselbe schneller und genauer ausführen kann.

Die für die Vorbereitung der Verbrennung nach den gewöhnlichen Methoden erforderliche Zeit ist viel grösser als die, welche die Operation selbst in Anspruch nimmt; der durch das Trocknen und Mischen der

Materialien, das Füllen und Erhitzen der Röhre und, falls mehrere Verbrennungen nach einander ausgeführt werden sollen, durch das Abkühlen der Röhre verursachte Zeitverlust ist sehr beträchtlich. Dazu kommen die Verluste, denen man durch das Zerspringen der Röhren beim Erhitzen und Abkühlen ausgesetzt ist, und die von nicht geringer Bedeutung sind.

Die Methode, die Substanz in einer mit Kupferoxyd gefüllten Röhre in einem Luft- oder Sauerstoffstrom zu verbrennen, ist allgemein bekannt. Es ist jedoch festgestellt worden, obgleich ohne befriedigende Begründung¹⁾, dass der Fehler bei der Wasserstoffbestimmung bei dieser Methode ebenso gross ist, als wenn man die Substanz mit Kupferoxyd mischt, obgleich im ersteren Falle das Kupferoxyd heiss erhalten und die Substanz im Schiffchen in die Röhre eingeführt wird. Kopfer²⁾ hat eine Methode beschrieben, bei welcher er mit Platinmoor gemischten frisch geglühten Asbest an Stelle des Kupferoxyds anwendet. Um zu verhindern, dass die Gase unzersetzt die Röhre passiren, schaltete er drei Asbestpfropfen ein, die mit feinem Platindraht umwunden sind. Diese Methode soll bei sorgfältiger Handhabung sehr genaue Resultate liefern.

Eine Verbrennungsröhre aus Platin, wie sie ganz allgemein bei Bestimmungen des Kohlenstoffs in Eisen gebraucht wird, hat, so viel mir bekannt ist, für organische Analysen bisher keine Anwendung gefunden. Zu der Methode, welche ich im Folgenden beschreiben will, kann sowohl eine Glasröhre als auch eine Platinröhre verwendet werden, doch will ich mich bei der Beschreibung auf letztere beschränken, da dieselbe bei weitem vorzuziehen ist.

Fig. 1.



Figur 1 zeigt den Querschnitt eines Platinrohres, wie es im hiesigen Laboratorium verwendet wird.

Der weitere Theil desselben ist 48.5 cm lang und hat 1.5 cm im Durchmesser. Das Stück *D* ist 13 cm lang und misst 0.5 cm im Durchmesser. Die Röhre wird zu $\frac{1}{3}$ bis zur Hälfte mit Manganoxyd in grob gekörntem Zustande angefüllt, derart, dass man zuerst einige Stücke hineingiebt, die zu gross sind, um durch *D* hindurchzufallen.

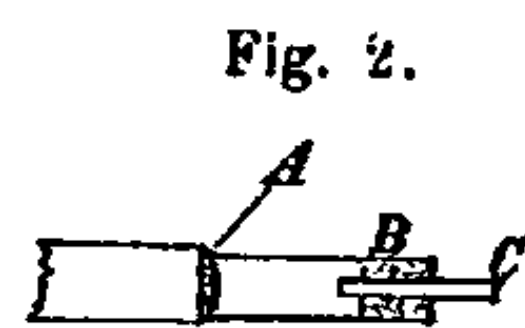
Das Manganoxyd wird folgendermaassen bereitet: Mangancarbonat wird mit mässig verdünnter Salpetersäure in der Kälte zersetzt und dann zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird am Gebläse zur

¹⁾ Lieben, Ann. Chem. Pharm. 187, 142.

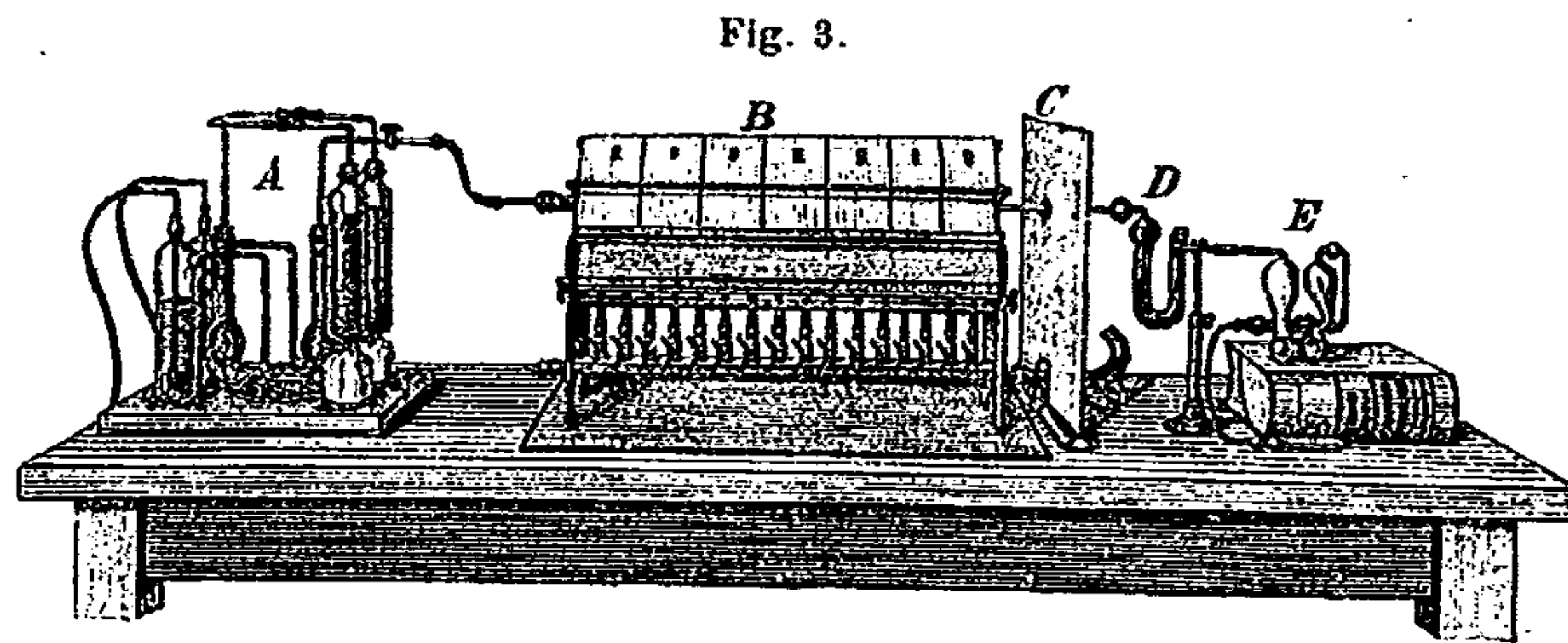
²⁾ Journ. Chem. Soc. XXIX, 660.

Rothgluth erhitzt, bis alles Nitrat zersetzt ist. Die Masse, welche nun zum grössten Theil aus Manganoxyd, Mn_2O_3 , besteht, wird abgekühlt und lässt sich dann leicht zu jedem beliebigen Grade der Feinheit kornen. Man braucht in der Röhre keine Gasse zu machen, da das Manganoxyd grob genug ist, um die Verbrennungsproducte ungehindert durchstreichen zu lassen. Wendet man eine Glasröhre an, so empfiehlt es sich, eine schmale Gasse frei zu lassen. Die Substanz wird in einem Porcellan- oder Platinschiffchen¹⁾ *B* eingeführt, dann folgt eine 3.5 cm lange Rolle von Platingaze *C*, welche vorn eine Oese hat, damit man sie leicht herausziehen kann. Bei *E* ist eine luftdichte Messingverbindung eingeschaltet, dieselbe trägt eine Röhre von 0.5 cm Durchmesser, welche mit dem Apparat in Verbindung steht, der je nach Bedürfniss Luft oder Sauerstoff liefert.

Anstatt die Weite der Röhre in dem Stück *D* auf 0.5 cm zu verjüngen, wie in Figur 1, wird auch die durch Figur 2 erläuterte Anordnung vorgeschlagen, wodurch der Durchgang des Wassers in das Chlorcalciumrohr erleichtert wird.



Die Röhre *B* ist nur wenig enger als der Haupttheil und ist am Ende durch einen Stopfen geschlossen, durch welchen der Stiel des Chlorcalciumrohres hindurchgeht. Bei *A* befindet sich ein Korbchen aus Platindraht, um das Manganoxyd zurückzuhalten.



Figur 3 zeigt die ganze Anordnung des Apparates. Bevor man die Substanz einführt und Chlorcalciumrohr und Kaliapparat mit der Röhre verbindet, wird der Theil der Röhre, welcher das Manganoxyd enthält, zu voller Rothgluth erhitzt, während man einen schnellen Strom von trockner und reiner Luft durchleitet. Dann werden die Brenner ausgelöscht bis auf die 2 oder 3 letzten, welche genügen, um etwa

¹⁾ Ein Porcellanschiffchen ist in den meisten Fällen vorzuziehen, da die Substanz in demselben gleichmässiger verbrannt als in einem Platinschiffchen.

zwei Zoll der Röhre rothglühend zu erhalten. Darauf wird das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat angesetzt und endlich die Substanz im Platin- oder Porcellanschiffchen (durch Entfernen der Verbindung am hinteren Ende), sowie die Rolle der Platingaze eingeführt. Dann leitet man wieder einen langsamen Luftstrom durch die Röhre, welcher vorher durch Passiren des in Figur 3 mit *A* bezeichneten Apparates gereinigt ist. Dieser Apparat enthält erstens eine starke Kalilösung, zweitens Bimstein und Schwefelsäure und drittens festes Aetzkali. Nun zündet man 2 Brenner unter dem Theil der Röhre an, welcher die Rolle von Platingaze enthält und nähert sich allmählich der Substanz, indem man die Brenner unter dem Manganoxyd anzündet. Die rothglühende Platingaze zersetzt alle condensirbaren Gase, welche zurückdiffundiren würden, wenn die Verbrennung etwas zu schnell vor sich geht, und verhindert jede Ablagerung in dem hinteren, ausserhalb des Ofens befindlichen Theil der Röhre. Der Asbestschirm *C* in Figur 3 schützt das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat vor der strahlenden Wärme des Ofens.

Ich ziehe es vor einen Geissler'schen Kaliapparat mit einem daran befestigten Röhrchen für festes Aetzkali zu benutzen; man kann in diesem Falle den Luft- oder Sauerstoffstrom mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 3 Blasen in der Secunde durchleiten. Es empfiehlt sich ebenso eine geringe Verdünnung als einen kleinen Ueberdruck anzuwenden.

Wenn alle Brenner angezündet sind, so ersetzt man die Luft durch einen Sauerstoffstrom, den man etwa 15 Minuten gehen lässt; die Verbrennung ist alsdann beendet. Darauf werden sämtliche Brenner ausgelöscht mit Ausnahme von den dreien, welche sich am Ende der Röhre unter dem Manganoxyd befinden. Dann nimmt man die Apparate ab und setzt sie behufs Abkühlung bei Seite. Nach wenigen Minuten kann man die Platingaze am besten mittelst eines gebogenen Drahtes entfernen, und wenn ein zweiter Chlorcalcium- und Kaliapparat bereit ist, kann sofort eine neue Verbrennung beginnen. In dieser Weise kann man mit Leichtigkeit jede Stunde eine Verbrennung machen, da die zur eigentlichen Verbrennung der Substanz nöthige Zeit nur 30—40 Minuten beträgt.

Das Manganoxyd wird durch den während der Verbrennung durchgeleiteten Sauerstoff stets regenerirt; es wird nie weiter reducirt als bis zum Manganoxydul, MnO , und kann daher die Platinröhre nicht angreifen. Wir besitzen eine Platinröhre, in welcher über 50 Verbrennungen während zweier Monate ausgeführt wurden, ohne dass das Manganoxyd entfernt wurde; bei der Prüfung zeigte sich die Innenseite der Röhre so rein und unangegriffen wie immer.

Was die Genauigkeit der Methode anlangt, so will ich einfach fünf Resultate von Zuckeranaysen angeben, welche von Hrn. L. M. Donaldson unter meiner Leitung ausgeführt wurden.

No.	C	H
1	42.00	6.62 pCt.
2	42.20	6.52 »
3	42.02	6.56 »
4	42.08	6.55 »
5	42.07	6.24 »
Mittel	42.07	6.49 »
Theorie	42.10	6.44 »
Versuchsfehler	- 0.03	+ 0.05 »

Ich füge 5 Resultate bei, welche von ihm nach derselben Methode bei Anwendung einer Glasröhre an Stelle einer Platinröhre erhalten wurden. Es sind folgende:

No.	C	H
1	41.90	6.43 pCt.
2	41.92	6.37 »
3	42.05	6.41 »
4	42.24	6.36 »
5	41.99	6.37 »
Mittel	42.02	6.39 »
Theorie	42.10	6.44 »
Versuchsfehler	- 0.08	- 0.05 »

Die Methode der Verbrennung von hochsiedenden Flüssigkeiten ist ähnlich der von festen Körpern. Die erforderliche Flüssigkeitsmenge wird in das Schiffchen gebracht und die Verbrennung geht in der oben beschriebenen Weise vor sich mit der einzigen Modification, dass es in den meisten Fällen besser ist, sich der Substanz ein wenig langsamer mit den Flammen zu nähern. Um solche Flüssigkeiten bequem wägen und handhaben zu können, benutze ich einen Apparat, wie er in Fig. 4 dargestellt ist.

Fig. 4.

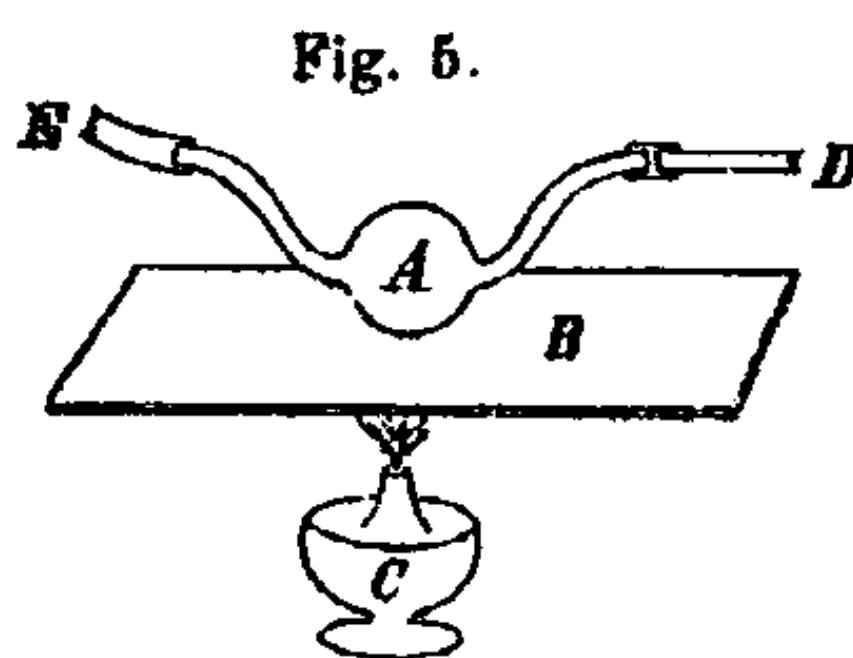


Derselbe besteht einfach aus einer Flasche aus dünnem Glase mit einem Stopfen B, durch welchen ein Rohr C geht, das bis auf den Boden der Flasche reicht. A ist ein Gummiball, welcher am Ende der Röhre befestigt ist und so einen gewöhnlichen Tropfapparat bildet. Die Flasche, welche die Flüssigkeit enthält, wird gewogen, und nachdem die für die Verbrennung erforderliche Menge Substanz mittelst der Tropfröhre in das Schiffchen gebracht worden ist, wird das Ganze wieder gewogen.

Hat man es mit einer sehr flüchtigen Flüssigkeit zu thun, so wendet man die folgende Methode an:

Die flüchtige Flüssigkeit wird in die Kugel *A* (Fig. 5) gebracht, welche 3.5 cm im Durchmesser hat, und das Ganze wird gewogen.

Darauf wird die Kugel durch das Ansatzrohr *D* mit der Verbrennungsröhre, durch das andere Rohr mit dem Reinigungsapparat *A* (Fig. 1) verbunden. Das Verbrennungsrohr wird zu dreiviertel mit Manganoxyd gefüllt und zur Rothgluth erhitzt, bevor die Kugel, welche die Flüssigkeit enthält, damit in Verbindung gesetzt wird; das Chlorcalciumrohr und der Kaliapparat werden auch vorher angesetzt. Nun wird ein langsamer Strom von Stickstoff durch den Apparat geleitet, welcher nur dazu dient, den Dampf der Substanz fortzuführen und die Gefahr einer Explosion zu beseitigen, welche vorhanden wäre, wenn man zu demselben Zweck Luft oder Sauerstoff anwenden wollte. Wenige Zoll unter der Kugel *A* (Fig. 5) befindet sich eine Eisenplatte *B*, welche genügend gross sein muss, um eine gleichmässige Vertheilung der von der Lampe *C* ausgehenden Hitze auf die Kugel und die daran befindlichen Röhren zu bewirken, damit eine Condensation der Flüssigkeit auf dem Wege zum Verbrennungsrohr verhindert wird. Die Temperatur der Platte muss so regulirt werden, dass die Flüssigkeit in der Kugel rasch verdampft, ohne jedoch zu sieden. Wenn die ganze Flüssigkeit aus der Kugel in die Verbrennungsröhre destillirt ist, so wird der Stickstoffstrom abgestellt und durch einen Luft- oder Sauerstoffstrom ersetzt. Letzterer ist immer vorzuziehen. Die Anwendung von Stickstoff beeinträchtigt die Verbrennung der Substanz in keiner Weise und die Absorption desselben in dem Kaliapparat lässt sich bei den Resultaten nicht erkennen. Der Stickstoff kann in genügender Reinheit dargestellt werden durch Leiten von Luft über rothglühendes Kupferoxyd in einer Porcellanröhre, und dann durch Aetzkali zum Gasometer.



Wie oben erwähnt, kann man auch eine gläserne Verbrennungsröhre anwenden, dieselbe muss in diesem Falle gerade sein mit passenden Stopfen an beiden Enden. Wenn man eine Glasröhre anwendet, so braucht man nothwendig etwas mehr Zeit in Folge der Vorsicht, welche man beim Erhitzen und Abkühlen der Röhre beobachten muss. Ich halte es nicht für nöthig, von den Vortheilen der Platinröhre gegenüber der Glasröhre zu sprechen; ich will nur bemerken, dass die Kosten der ersteren bald durch die ersparte Zeit und Mühe eingebracht werden.

Ich ziehe Manganoxyd dem Kupferoxyd vor, auch wenn die alte Methode der Verbrennung angewendet wird, weil es viel leichter und ebenso wirksam ist und den Gasen einen viel leichteren Durchgang gestattet.

Vanderbilt University, Nashville, Tenn. U. S. A.

582. E. Paternò: Ueber die von den Phenolen hervor-
gebrachte moleculare Gefrierpunktserniedrigung des Benzols.

(Aus einem Briefe vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Raoult¹⁾ hat beobachtet, dass die Alkohole, die Phenole und die Säuren, d. h. Verbindungen, welche die Hydroxylgruppe enthalten, in Benzol gelöst eine moleculare Gefrierpunktserniedrigung veranlassen, welche etwa die Hälfte der von allen übrigen organischen Verbindungen bedingten normalen Erniedrigung beträgt; eine Ausnahme bildet die Pikrinsäure, deren besonderes Verhalten sich jedoch wohl durch den Umstand erklärt, dass dieselbe mit dem Benzol eine definite Verbindung eingeht.

In der ersten gemeinschaftlich mit Nasini über das Raoult'sche Gesetz²⁾ veröffentlichten Abhandlung habe ich nicht verfehlt, darauf hinzuweisen, dass die Lapachosäure, welche unzweifelhaft die Hydroxylgruppe enthält, im Widerspruch mit der Regel Raoult's Zahlen liefert, welche eine normale Erniedrigung ergeben.

Da es, zumal nach den Untersuchungen von Beckmann³⁾, Auwers und V. Meyer⁴⁾, für die praktische Anwendung der Methode von Wichtigkeit schien, festzustellen, ob und in welchem Umfang die Gefrierpunktserniedrigung im Benzol wirklich dazu dienen könne, die Gegenwart einer Hydroxylgruppe in den organischen Verbindungen nachzuweisen, habe ich es für angezeigt gehalten, mit den Phenolen beginnend, eine umfassende Reihe von Versuchen anzustellen, um so mehr, als ich bei der Durchsicht der Arbeiten von Raoult nicht finde, dass er mit anderen als dem Phenol *par excellence* Versuche ausgeführt hat.

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf das Phenol, seinen Aethyl- und Acetyläther, auf zwei isomere Mononitrophenole, auf das Tribromphenol, auf die Pikrinsäure, auf das Parakresol, den Salicylsäuremethyläther, das Thymol, Nitrothymol, Nitrosothymol, endlich auf das α - und β -Naphtol und Benzylphenol.

Die Versuche ergaben, dass, mit Ausnahme des gewöhnlichen Phenols, alle übrigen im Benzol wie auch in der Essigsäure die normale Erniedrigung zeigen, einerlei, ob man in verdünnten oder in ziemlich concentrirten Lösungen arbeitet, wobei natürlich von den Veränderungen abgesehen ist, welche ein Wechsel der Concentration für alle Körper und alle Lösungsmittel bedingt.

¹⁾ Ann. chim. phys. [6] II, 77.

²⁾ Gazzetta Chimica Italiana, XVI, 271.

³⁾ Diese Berichte XXI, 766.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 1068.

Hiernach darf es als bewiesen gelten, dass die moleculare Erniedrigung im Benzol für die phenolartigen Körper keinerlei Veränderung erleidet, und dass eine Ausnahme nur für das Phenol selber stattfindet, ohne sich auf seine Substitutionsproducte zu erstrecken.

Es war mein Wunsch, diese Untersuchungen auch auf Phenole auszudehnen, welche mehr als eine Hydroxylgruppe enthalten; allein meine Versuche mit dem Resorcin, dem Brenzcatechin, dem Hydrochinon, dem Orcin, dem Hydrothymochinon, dem Phloroglucin und der Pyrogallussäure haben kein positives Ergebniss geliefert, da alle diese Substanzen im Benzol zu wenig löslich sind.

Ich ergreife indessen diese Gelegenheit, noch eine Bemerkung bezüglich des Gesetzes zu machen, welches Raoult das allgemeine Gesetz des Erstarrens der Lösungsmittel genannt und folgendermaassen ausgedrückt hat:

»Wenn ein Molecul irgend welcher Substanz in 100 Moleculen irgend welchen Lösungsmittels aufgelöst wird, so beobachtet man eine Erniedrigung des Erstarrungspunktes, welche immer nahezu dieselbe ist und ungefähr 0.63° beträgt.« Nur das Wasser macht von dieser Regel eine Ausnahme, und Raoult ist, um diese Anomalie zu erklären, der Ansicht, dass die physikalischen Moleculen des Wassers aus verschiedenen chemischen Moleculen gebildet werden, deren Anzahl er zunächst zu 3¹⁾, später zu 4²⁾ und endlich zu 2³⁾ angenommen hat. Ohne auf den Werth dieser Hypothese, welche zu einer Discussion zwischen E. Wiedemann⁴⁾, Ostwald⁵⁾ und Plank⁶⁾ Veranlassung gegeben hat, näher einzugehen, habe ich das Moleculargewicht des Wassers zu ermitteln gesucht, indem ich die Erniedrigung beobachtete, welche es in dem Gefrierpunkt der Essigsäure hervorbringt. Die von mir gefundenen Ergebnisse führen zu der einfachen Molecularformel ($H_2O = 18$), welche sich übrigens auch aus Rüdorff's⁷⁾ Versuchen ableitet. Diesem Resultate lässt sich indessen zur Zeit kein entscheidender Werth beilegen, insofern die Wahrscheinlichkeit nicht zu bestreiten ist, dass, wenn flüssiges Wasser im freien Zustande ein Complex von Moleculen ist, deren Entfernung von einander wächst, bis sie diejenige wird, welche dieselben im gasförmigen Zustande zeigen, im Schoosse der Essigsäure eine Trennung derselben

¹⁾ Compt. rend. 17. Nov. 1882.

²⁾ Ann. chim. phys. 1884, II, 92.

³⁾ Ann. chim. phys. 1885, IV, 425.

⁴⁾ Zeitschr. für phys. Chem. II, 241.

⁵⁾ Zeitschr. für phys. Chem. II, 243.

⁶⁾ Zeitschr. für phys. Chem. II, 343.

⁷⁾ Diese Berichte III, 392.

in einfachere Moleculc stattfindet. Die von Hentschel¹⁾ beobachtete Thatsache, dass die Essigsäure in Benzol gelöst, zu Ergebnissen führt, welche das Doppelmolecul auch im Zustande erheblicher Verdünnung annehmen lassen, kann in der That als ein Beweis gegen die letztere Auffassung gelten, wenn man von einem möglichen Einfluss der Temperatur auf diese Erscheinungen Abstand nimmt, insofern in Hentschel's Versuchen die Daten bezüglich der Essigsäure (Schmelzpunkt 16.7°) bei einer unter 5° gelegenen Temperatur gewonnen wurden, während man diejenigen bezüglich des Wassers (Schmelzpunkt 0°) aus Versuchen abgeleitet hatte, welche mit Mischungen erhalten worden waren, deren Erstarrungspunkt über 10° lag. Es verdient überdies bemerkt zu werden, dass die moleculare Erniedrigung des Wassers, welche man aus der Beobachtung des Erstarrungspunktes von unter 0° erstarrenden Mischungen von Wasser und Essigsäure ableitet, zu dem Moleculargewicht 36 führt. Ich habe auf diese Verhältnisse hingewiesen, nicht weil ich glaubte, dass die Frage für eine ernste Discussion reif sei, sondern um zu zeigen, wie nothwendig es ist, die Veränderungen der Coëfficienten der molecularen Erniedrigung, welche durch Veränderung der Concentration der Lösungen bedingt werden, in weiterem Umfange zu studiren. Auch habe ich bereits eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt über Mischungen von Essigsäure sowohl als Ameisensäure mit Wasser, Phenol und Benzol, wie auch von Benzol und Phenol, und hoffe in Kürze die gewonnenen Ergebnisse mittheilen zu können.

Palermo, im October 1888.

583. F. Krafft und J. Göttig: Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate. III.

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von den beiden höchsten augenblicklich bekannten Benzolhomologen, dem Hexadecyl- und Octadecylbenzol, welche der Eine von uns in einer früheren Mittheilung²⁾ kurz beschrieben hat, ist namentlich das erstere in Folge der Zugänglichkeit des Cetyljodids sehr bequem zu erhalten. Wir haben deshalb diesen Kohlenwasserstoff zugleich mit einigen ähnlichen noch etwas näher untersucht.

¹⁾ Zeitschrift f. phys. Chem. II, 308.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2683.

Hexadecylbenzol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_5$.

Wie bereits angegeben, schmilzt der Kohlenwasserstoff bei 27° und siedet unter 15 mm bei 230° . In kaltem Alkohol ist das Präparat schwer löslich, leicht dagegen in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Das specifische Gewicht der geschmolzenen Substanz wurde zu deren weiterer Charakterisirung bestimmt und ergab sich, bezogen auf Wasser von 4° , zu $d_{27} = 0.8567$; $d_{22.2} = 0.8079$. — Das ebenfalls früher schon erwähnte, bei 77.5° schmelzende und unter 16 mm bei 260 — 261° siedende Hexadecylphenol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot OH$, geht beim Erhitzen mit Jodäthyl und alkoholischem Kali auf 120° in Hexadecylphenetol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$, über. Dieses letztere krystallisirt aus Weingeist in seidenglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 43 — 44° , welche 82.92 pCt. Kohlenstoff und 12.48 pCt. Wasserstoff enthielten, während sich für $C_{24}H_{42}O = 83.24$ pCt. Kohlenstoff 12.14 pCt. Wasserstoff berechnen. Das Hexadecylphenetol lässt sich leicht oxydiren, wenn man es mit Salpetersäure von 1.12 spec. Gew. im Oelbade — zur Vermeidung des sonst so lästigen Stossens — während 12—15 Stunden auf etwa 120° erhitzt. Zur Reinigung wurde das Oxydationsproduct im luftverdünnten Raume übergetrieben; unter ca. 30 mm ging um 200° eine nadlig krystallinisch erstarrende Säure über, welche durch Digestion mit Baryumcarbonat unter Wasser in's Barytsalz umgewandelt und aus diesem nach der Filtration und dem Einengen der Lösung durch Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt wurde. Es resultirte dann nach dem Trocknen sofort bei 195° schmelzende Paraäthoxybenzoësäure, $p-C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. — Auch das Amidohexadecylbenzol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, vom Schmp. 53 — 53.5° und Siedep. 254 — 255° unter 15 mm wurde noch etwas näher charakterisirt durch Darstellung des Acethexadecylanilids, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_3O$, vermittelst Acetylchlorid. Dieses Anilid schmilzt bei 104 — 104.5° und destillirt unter 15 mm bei ca. 295° ; seine Analyse ergab 80.00 pCt. Kohlenstoff und 11.59 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{24}H_{41}ON = 80.22$ pCt. Kohlenstoff und 11.42 pCt. Wasserstoff verlangt.

Orthomethylhexadecylbenzol, $o-C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurden 34 g Orthobromtoluol, 48 g Cetyljodid und 10 g Natrium zusammengebracht. Die dünnen Scheiben des Metalls überzogen sich bei wenig erhöhter Temperatur mit einer tiefblauen, schweren krystallinischen Kruste und sanken unter; dabei blieb die Reaction jedoch stehen und erst, als im Oelbad auf ca. 140° erhitzt wurde, vollendete sie sich rasch unter Abscheidung von Brom- und Jodnatrium, sowie unter starker Wärmeentbindung, welche ein eingetauchtes Thermometer auf etwa 200° steigen liess. Die Ausbeute war, wohl in Folge der heftigen Endreaction, mangel-

haft, doch konnte ohne besondere Mühe eine hinlängliche Quantität des Kohlenwasserstoffs aus dem nach der früheren Vorschrift verarbeiteten Producte herausrectificirt werden. Aus Aetherweingeist in einer Kältemischung umkrystallisirt, schmolz das Orthomethylhexadecylbenzol bei 8—9° und siedete unter 15 mm bei 238.5—239°. Die Verbrennung gab 87.14 pCt. Kohlenstoff und 12.94 pCt. Wasserstoff; für die Formel $C_{23}H_{40}$ berechnen sich 87.34 pCt. Kohlenstoff und 12.66 pCt. Wasserstoff. Das Präparat verhält sich gegen Lösungsmittel dem Hexadecylbenzol ganz ähnlich. Fest ist es ebenfalls farb-, geruch- und geschmacklos; geschmolzen zeigt es deutliche Fluorescenz. Das spec. Gewicht betrug $d_{20} = 0.8676$; $d_{25} = 0.8072$.

Metamethylhexadecylbenzol, *m*- $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Dieser Kohlenwasserstoff lässt sich zwar gleichfalls auch nur mit mässiger Ausbeute mittelst der Natriumreaction aus Metabromtoluol und Cetyljodid erhalten, immerhin aber ungleich weit leichter als dieses nach den Angaben verschiedener Beobachter für Metaverbindungen im Beginn der homologen Reihe, namentlich für das Metaxylole, der Fall ist. Die Reaction vollzieht sich auch hier in deutlich unterscheidbaren Phasen. Die wiederum wie üblich gereinigte Substanz schmolz bei 11—12°, und der Siedepunkt, welcher unter genau denselben Umständen wie für die Orthoverbindung beobachtet wurde, lag für das Metamethylhexadecylbenzol unter 15 mm bei 236.5—237°. Eine Elementarbestimmung führte zu 87.11 pCt. Kohlenstoff und 12.94 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{23}H_{40} = 87.34$ pCt. Kohlenstoff und 12.66 pCt. Wasserstoff berechnen. Das spec. Gewicht der geschmolzenen Substanz war $d_{11} = 0.8617$; $d_{20} = 0.8029$. In den äusseren Eigenschaften und dem Verhalten gegen Lösungsmittel glich der Körper seinem Isomeren vollständig.

Paramethylhexadecylbenzol, *p*- $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Bringt man Natrium mit äquivalenten Mengen Parabromtoluol und Cetyljodid zusammen, so bildet sich der vorgenannte Kohlenwasserstoff mit weit grösserer Leichtigkeit, wie seine beiden Isomeren, und dementsprechend ist auch die Ausbeute eine wesentlich bessere, wie in den anderen Fällen. Die früher (l. c.) beim Octadecylbenzol und Hexadecylbenzol für den äusseren Reactionsverlauf gemachten Wahrnehmungen wiederholten sich hier vollständig. Das aus dem geschmolzenen Zustand erstarrte Präparat bildet grosse, concentrisch krystallinische, wawellitähnliche Gebilde, die bei 27.5 g schmelzen, aber bei nicht zu tiefer Temperatur — etwa durch Eintauchen in Wasser — wiedererstarren, diesen Schmelzpunkt nicht sofort wieder besitzen, sondern erst nach stärkerer Abkühlung oder dem Zufügen eines normal schmelzenden Krystallpartikelchens. Genau dieselbe Er-

scheinung wurde auch früher beim Hexa- und Octadecylbenzol beobachtet und lässt sich auch bei den übrigen Kohlenwasserstoffen der Gruppe constatiren; es scheinen somit die Benzolhomologen durchweg in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen aufzutreten.

Das *p*-Methylhexadecylbenzol siedet unter 15 mm bei 239.5 bis 240°, also ein Merkliches höher wie seine Isomeren. Das specifische Gewicht ergab sich zu $d_{27.5} = 0.8499$; $d_{20} = 0.8027$. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung führte zu 87.29 pCt. Kohlenstoff und 13.01 pCt. Wasserstoff, statt der für $C_{23}H_{40}$ berechneten 87.34 pCt. Kohlenstoff und 12.66 pCt. Wasserstoff.

Durch Auflösen der Substanz in rauchender Schwefelsäure, Ein-giessen in Eiswasser, Aufnehmen der ausgeschiedenen Sulfosäure in Aether und Zusatz von Kochsalzlösung erhält man das *p*-Methylhexadecylbenzolsulfosaure Natron $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3Na$ in perl-mutterglänzenden Blättchen, die successive mit Kochsalzlösung, Wasser, Weingeist und Aether ausgewaschen wurden. Sie enthielten dann 5.37 pCt. Natrium, während sich für $C_{23}H_{39}SO_3Na$ 5.50 pCt. Natrium berechnen. Durch anhaltendes Schmelzen mit etwa dem achtfachen Gewichte Kalihydrat, unter anfänglichem Zusatz von 1—2 Theilen Wasser, bei 250° geht das Salz in *p*-Methylhexadecylphenol $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ über. Letzteres durch Vacuumdestillation und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt schmolz gegen 62° und siedete unter 15 mm bei 267—268°; seine Analyse führte zu 83.30 pCt. Kohlenstoff und 12.48 pCt. Wasserstoff, während die Rechnung für $C_{23}H_{40}O = 83.13$ pCt. Kohlenstoff und 12.05 pCt. Wasserstoff giebt. Durch Erhitzen mit Jodäthyl und alkoholischem Kali lässt sich das Phenol unschwer in das zugehörige Phenetol umwandeln. Dieses *p*-Methylhexadecylphenetol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$, schmilzt bei 26.5 bis 27° (gefunden 3.43 pCt. Kohlenstoff und 12.56 pCt. Wasserstoff; berechnet 83.33 pCt. Kohlenstoff und 12.22 pCt. Wasserstoff).

Man kann das *p*-Methylhexadecylbenzol leicht nitriren, indem man die eben geschmolzene Substanz in mässig gekühlte rauchende Salpetersäure eintropfen lässt. Es resultirt dann ein unscharf um 40° schmelzendes Mononitroproduct, das ohne Weiteres mit Zinnchlorür reducirt ein bei ca. 54° schmelzendes Amido-*p*-methylhexadecylbenzol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$, liefert. Dieser Körper destillirte unter 15 mm scharf bei 264—265°, erstarrte zu einer langstrahlig krystallinischen Masse und enthielt 83.16 pCt. Kohlenstoff und 12.34 pCt. Wasserstoff (berechnet für $C_{23}H_{41}N = 83.38$ pCt. Kohlenstoff und 12.39 pCt. Wasserstoff).

Es wurde schliesslich das *p*-Methylhexadecylbenzol durch etwa achtstündiges Erwärmen im Oelbad (Temperatur dieses letzteren 120—130°) mit dem dreifachen Gewicht Salpetersäure vom specifischen

Gewicht 1.12 oxydirt; hierbei liefert es unter Abspaltung der grösseren Seitenkette glatt *p*-Toluylsäure (Schmelzpunkt 180°), die wie in früheren Fällen sehr leicht zu isoliren war. Aus diesem Versuche mit einem bekannten Ausgangsmaterial folgt, dass auch für die höheren Benzolhomologen die Oxydation mit verdünnter Salpetersäure leicht ausführbar und in zweifelhaften Fällen zur Aufklärung der Sachlage wohl geeignet ist.

Dimethylhexadecylbenzol, 1, 3, 4- $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C_{16}H_{33}$.

Erwärmt man Monobrom-*m*-xylol und Cetyljodid mit metallischem Natrium, so entstehen auch hier zunächst schwarzblaue Anlagerungsproducte und erst bei erhöhter Temperatur vollendet sich die Reaction unter Abscheidung von Brom- und Jodnatrium. Der neue Kohlenwasserstoff bildet wie seine Homologen eine farb- und geruchlose grosskrystallinische Masse, die sich aus Aetherweingeist in einer Kältemischung umkrystallisiren lässt. Das Dimethylhexadecylbenzol schmilzt bei 33.5° zu einem bläulich fluorescirenden Liquidum und siedet unter 15 mm bei 249.5—250°. Die Verbrennung gab 87.21 pCt. Kohlenstoff und 12.95 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{24}H_{42}$ verlangt 87.27 pCt. Kohlenstoff und 12.73 pCt. Wasserstoff. Das specifische Gewicht des verflüssigten Hydrocarburs war $d_{33.5} = 0.8495$; $d_{99.1} = 0.8062$.

Trimethylhexadecylbenzol, 1, 3, 5, 6- $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot C_{16}H_{33}$.

Die Einwirkung des Natriums auf eine Mischung äquivalenter Mengen von Monobrommesitylen und Cetyljodid vollzieht sich beim Erwärmen ganz wie in den übrigen Fällen und liefert das Hexadecylmesitylen $C_6H_2(CH_3)_3 \cdot C_{16}H_{33}$. Die sichere Bestimmung des Schmelzpunktes war hier, vielleicht wegen des Auftretens physikalisch verschiedener Modificationen nicht ganz leicht; die stabilere scheint bei ca. 40° zu schmelzen. Unter 15 mm ging der Körper vollständig bei 258—258.5 pCt. über. Die Elementaranalyse führte zu 86.94 pCt. Kohlenstoff und 13.02 pCt. Wasserstoff, in Uebereinstimmung mit der Theorie, welche für $C_{25}H_{44} = 87.21$ pCt. Kohlenstoff und 12.79 pCt. Wasserstoff verlangt. Für das specifische Gewicht wurde gefunden: $d_{40} = 0.8452$; $d_{99.2} = 0.8065$. In allen äusseren Eigenschaften gleicht auch dieser Kohlenwasserstoff seinen vorgenannten Homologen so vollständig, dass den dort gemachten Angaben nicht wesentlich Neues beizufügen ist.

Durch die vorliegenden Versuche, die von einem Abschluss natürlich weit entfernt sind, wird zunächst wiederholt bestätigt, dass die Natriumreaction bis zu einer noch zu ermittelnden Grenze um so glatter verläuft, je grösser das angewandte Alkyljodid ist. Man er-

sieht ferner, wenn man die von den verschiedensten Seiten vorliegenden Angaben hierüber in Betracht zieht, dass die Einführung eines Alkoholradicals ins Benzol auf diesem Wege stets mit Leichtigkeit gelingt; ebenso noch die Einführung eines zweiten Radicals, so lange es sich um Darstellung eines Kohlenwasserstoffs der Parareihe handelt. Die Methode lässt dagegen für Glieder der Meta- und Orthoreihe in Bezug auf Ausbeute und Leichtigkeit der Reinigung Manches zu wünschen übrig, lauten doch die Ergebnisse einzelner Autoren besonders beim Arbeiten im Anfang der homologen Reihe mitunter sogar völlig negativ. Es schliesst sich dieser allgemeine Sachverhalt in der aromatischen Reihe an die Beobachtungen des einen von uns über Paraffinsynthesen¹⁾ an, wonach die Einwirkung von Natrium auf normalprimäre Alkyljodide, wenn diese leicht zugänglich sind, vorläufig als beste synthetische Methode für Reindarstellung der höheren Normalparaffine zu empfehlen ist; während metallisches Natrium auf die secundären Alkyljodide ungleich schwieriger als auf die primären einwirkt.

Nach alledem übt, wie man ja gelegentlich schon erkannt hat, die Bindungsweise der Halogenatome im Molekül einen wesentlichen Einfluss auf den Verlauf der Natriumreaction aus. Aber auch unter aller thunlichen Beachtung dieses Punktes ergiebt der Ueberblick über die sehr ausgedehnte einschlägige Litteratur, dass kaum eine andere unter den wichtigeren Reactionen der organischen Chemie der praktischen Ausführung so eigenthümliche und so wechselnde Schwierigkeiten entgegengestellt hat, wie die Natriumreaction. Aus der einfachen Umsetzungsleichung, wie sie in Abhandlungen und Lehrbüchern zur Verdeutlichung dieser Synthese üblich ist, erklären sich jene Schwierigkeiten auch unter Berücksichtigung der verschiedenartigen Bindung der Halogenatome nicht in allseitig befriedigender Weise.

Wenn man Gelegenheit gehabt hat, die Reaction in mehreren Fällen, sowohl in solchen von glattem und stetigem Verlauf, wie auch in anderen, zu beobachten, so wird man nicht umbin können, den in reichlichster Menge und mit so auffallender Färbung stets auftretenden blauen Zwischenproducten eine wesentliche Bedeutung für den Process beizulegen. Diese Körper sind von der Mehrzahl der Beobachter wahrgenommen worden.

Zuerst wurden sie von Bouis²⁾ in einem allerdings für die Synthese wenig geeigneten Falle bemerkt, beim Zusammenbringen von Natrium mit secundärem Caprylchlorid $C_8H_{17}Cl$. Bouis fasst die

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2223.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 398; Compt. rend. XXXIX, 288 (1854).

gefärbten Substanzen auf als metallhaltige Verbindungen von der Formel:



eine Ansicht, die er jedoch nicht hinlänglich stützt und gegen die, soweit es das Radical anbelangt, sich mehrfache Bedenken geltend machen lassen.

Wurtz¹⁾ beschreibt in seiner bekannten Abhandlung: »Ueber eine neue Classe organischer Radicale« den Reactionsverlauf bei Darstellung dieser von ihm zuerst richtig formulirten »Radicale« in einlässlicher Weise. Er beobachtete, dass die Einwirkung beispielsweise von Natrium auf Jodbutyl schon in der Kälte unter Wärmeentwicklung beginnt, wobei das Natrium sich aufbläht und allmählich mit einer blauen Schicht überzieht »unter Bildung einer von den eigenthümlichen Verbindungen, die durch Bouis entdeckt wurden.« Sobald diese Wirkung hervorgebracht ist, wird die Umsetzung in der Regel eine träge und es ist nothwendig, sie durch äussere Wärmezufuhr zu unterstützen. Man erhitzt dann bis die blaue Farbe, welche man zu Anfang wahrgenommen hat, vollständig verschwunden ist und der Kolben eine weisse Masse, mit Dibutyl getränktes Jodnatrium, enthält. Genau die gleichen äusseren Wahrnehmungen machte Wurtz bei seinen übrigen Synthesen.

Ganz entsprechend waren auch die Beobachtungen Fittig's, als er mit Hilfe derselben Reaction eine der experimentellen Grundlagen zu den heutigen Anschauungen über die aromatischen Verbindungen lieferte. Nach ihm wirkt Natrium ziemlich energisch z. B. auf das Monobrombenzol ein²⁾. Mässigt man die Reaction dadurch, dass man das Monobrombenzol mit einem gleichen Volumen völlig wasserfreien Aethers mischt und in dieses Gemisch das Natrium in sehr kleinen Stücken einträgt, so belegen sich diese rasch mit einer blauschwarzen Schicht, werden schwerer und sinken zu Boden, während die Flüssigkeit sich so erwärmt, dass der Aether zu sieden beginnt. Nach kurzer Zeit ist die Zersetzung vollendet.

Es sollen hier die Citate nicht vermehrt werden, da zudem alle diese unter sich fast gleichlautenden Bemerkungen bisher nur wenig Beachtung gefunden haben. Was man bei glattem Reactionsverlauf gewöhnlich beobachtet, lässt sich fast stets so schildern, wie dies der eine von uns in einem besonderen Falle³⁾ that: »Natriumscheiben, die man bei gewöhnlicher Temperatur in das Cecyljodid einträgt,

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (III. série) 44, 275 (1855).

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 121, 363.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2219.

überziehen sich nach wenigen Augenblicken mit einer tiefblauen, krystallinischen Schicht, worauf sich dann weisse Krusten von Jodnatrium bilden, um sich beim Umschütteln abzulösen. Dergestalt dauert die Reaction unter sehr beträchtlicher Wärmeentwicklung fort.«

Gelegentlich der oben mitgetheilten Kohlenwasserstoffsynthesen ist es nun gleichfalls auch wiederholt und namentlich in den Fällen mit weniger befriedigendem Endergebniss, von uns sehr deutlich wahrgenommen worden, dass die Bildung der blauen Körper ohne jede bemerkbare Ausscheidung von Bromnatrium, Jodnatrium etc. sich vollzog. Die Reaction blieb dann Stunden und selbst Tage lang hierbei stehen. Wurde jedoch nun im Oelbade auf eine gewisse Temperatur, meistens 130—150°, erwärmt, so trat nun mitunter ganz plötzlich, indem Brom- und Jodnatrium entstanden und eine beträchtliche Wärmeentwicklung erfolgte, der weitere Reactionsverlauf ein; dann in der Regel mit mangelhafter Ausbeute.

Nach alledem ist es nicht möglich, in diesen dunkel gefärbten Substanzen etwas anderes zu erblicken als ganz wesentliche Zwischenproducte der Natriumreaction. Dieses veranlasst dazu, für die letztere eine vorläufige Formulirung aufzustellen, welche an Hand des Versuchs zu bestätigen oder in passender Weise zu modificiren sein wird.

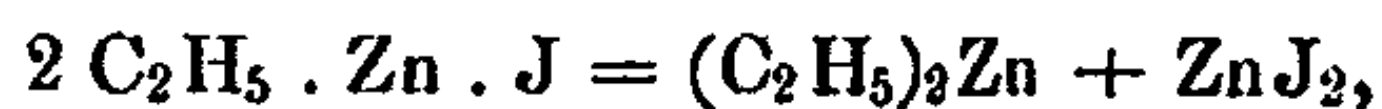
Bekanntlich kann man Kohlenwasserstoffe aus Bromiden und Jodiden nicht nur mit Hülfe von Natrium, sondern auch durch Erhitzen mit Zink erhalten. Es liegt nun nach obigem nahe anzunehmen, dass das Natrium zuvörderst in ganz ähnlicher Weise auf die Bromide oder Jodide einwirke wie das Zink, das heisst, sich einfach zu denselben hinzuaddire. Man hat beispielsweise:



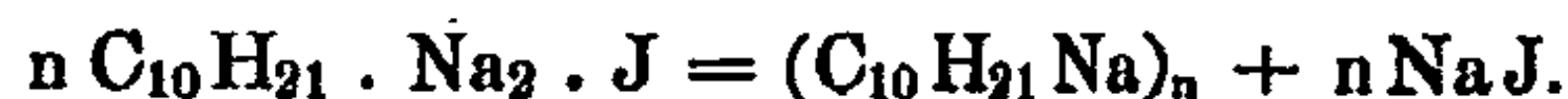
und würde bei entsprechendem Reactionsverlauf schreiben müssen:



Beim Erhitzen findet, wie man weiss, Zersetzung statt im Sinne der Gleichung:



eine analoge Gleichung für das hypothetisch formulirte Natriumproduct würde lauten:



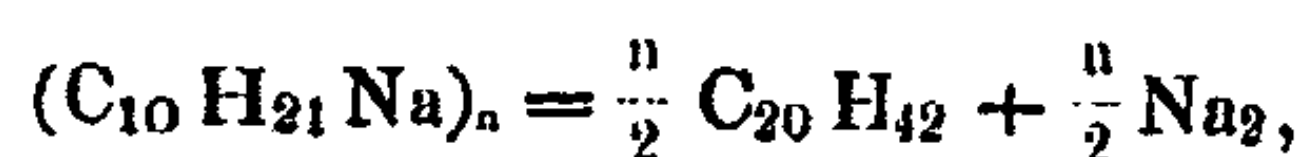
Mit dieser Annahme befindet sich die dunkle Färbung der bei der Natriumreaction stets beobachteten Zwischenproducte durchaus im Einklang. Berthelot erhielt durch Addition von Kalium an das Naphtalin ein schwarzes Pulver, auf dessen mögliche Beziehungen zu den intermediären Körpern der Natriumreaction er selbst, freilich ohne weitere Belege, hinweist¹⁾; desgleichen gelangte Abeljanz durch

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 143, 99 (1867).

Addition von Kalium an das Benzol zu einem Additionsproduct, welches er als trockene, blauschwarze, krystallinische Masse beschreibt ¹⁾. Es ist mit ziemlicher Sicherheit vorauszusetzen, dass ein Ersatz des Kaliums durch Natrium die Farbe dieser und ähnlicher Substanzen nicht merklich verändert.

Man kennt ferner die leichte Zersetzbarkeit der Natriumalkyle, an welcher deren Reindarstellung bisher gescheitert ist. Ebenso zerfällt übrigens z. B. das Quecksilberäthyl, $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, bei 200° in Quecksilber und Butan, C_4H_{10} , das Quecksilberdioctyl, $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$, nach Eichler ²⁾ in Quecksilber und Hexadecan, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, u. s. f.

Dementsprechend würde man als letzte Phase der Natriumreaction einen ähnlichen Zerfall anzunehmen haben, z. B.:



und von der durch die Reaction selbst in Freiheit gesetzten Wärmemenge wird es in den einzelnen Fällen abhängen, ob der Process bis zum Ende verläuft oder in der ersten Phase stehen bleibt. Dass äussere Wärmezufuhr, wenn nothwendig, die Temperatur der Mischung plötzlich sehr steigern kann und dieser Umstand das Versuchsergebniss wesentlich beeinträchtigen muss, wenn man ihn nicht genügend berücksichtigt, wurde bereits hervorgehoben, und erklärt sich nach dem Gesagten ganz leicht.

Mit den bisher beobachteten, zum Theil sehr bekannten Thatsachen befindet sich die vorstehende Formulirung der Natriumreaction in durchweg befriedigendem Einklang; selbstverständlich geben wir sie aber noch nicht als definitive Lösung des Problems, vielmehr nur als eine bestimmte Fragestellung, die vielleicht im Stande ist, einiges Licht in dieses trotz überaus häufiger Bearbeitung noch recht dunkle Gebiet zu bringen.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

¹⁾ Diese Berichte V, 1027; IX, 10.

²⁾ Diese Berichte XII, 1882.

584. **Rudolph Fittig und Arthur Hantzsch:**
Ueber die Identität der Methronsäure und der Sylvan-
carbonessigsäure.

(Eingegangen am 12. November; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Um die in diesen Berichten XXI, 2135 und 2499 besprochene Frage zu entscheiden, haben wir uns zu einer vergleichenden Untersuchung der in unsern Laboratorien von v. Eynern und Polonowsky dargestellten Verbindungen vereinigt. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Säure aus Acetessigester und Glyoxal¹⁾ zweifellos identisch mit der Methronsäure aus Acetessigester und bernsteinsaurem Natrium ist. Wir haben keinerlei Unterschiede zwischen den beiden Säuren auffinden können; in reinem Zustande glichen beide einander im äussern Ansehen vollständig, sie krystallisirten aus Wasser sowohl, wie aus Alkohol in ganz gleichen Formen und schmolzen neben einander, an demselben Thermometer befestigt, absolut gleichzeitig. Als Schmelzpunkt haben wir bei unsern getrennten Beobachtungen 204° (nicht corr.) gefunden. Die Methronsäure ist, wie v. Eynern gefunden hat, sehr charakterisirt durch ihr saures Calciumsalz, welches in Wasser sehr schwer löslich ist und deshalb in Krystallen ausfällt, wenn man zu der verdünnten Lösung des leicht löslichen neutralen Calciumsalzes eine Lösung der freien Säure setzt. Die Säure aus Acetessigester und Glyoxal verhielt sich durchaus ebenso. Die neutralen Baryumsalze beider Säuren haben wir, entgegen den Angaben von Polonowsky, nicht krystallisirt erhalten können.

Wir haben dann ferner, zum Zweck des Vergleiches, aus der Carbopyrotritarensäure, der Methronsäure und der Sylvanarbonessigsäure von Polonowsky in gleicher Weise, durch Destillation in knieförmig gebogenen Röhren, die einbasischen Säuren dargestellt und diese durch Ueberdestilliren mit Wasser gereinigt. Die drei so erhaltenen Säuren zeigten in keiner Hinsicht irgend welche Verschiedenheit; sie krystallisirten aus siedendem Wasser in den gleichen charakteristischen Formen, verhielten sich, soweit es sich ohne genaue Löslichkeitsbestimmungen beurtheilen liess, gegen Lösungsmittel ganz gleich, und Proben der drei Säuren neben einander an demselben Thermometer schmolzen vollkommen gleichzeitig. Bei vorsichtigem Erhitzen und beständigem Rühren des Bades begannen sie etwas über 134° zu schmelzen und waren bei 135° (nicht corr.) ganz flüssig.

Die Identität der einbasischen Säuren aus Methronsäure und der sogenannten Sylvanarbonessigsäure von Polonowsky sowohl unter

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 1.

sich, als mit der Pyrotritorsäure halten wir nach diesem Vergleich für erwiesen.

Die abweichenden Angaben von Polonowsky sind hiernach zu berichtigen.

Strassburg und Zürich, im November 1888.

585. C. Paal: Ueber Derivate des Allylamins.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.)

[Eingegangen am 14. November.]

Zu den bis in die neueste Zeit wenig bekannten und untersuchten Körpern gehören die halogensubstituirten Amine der Fettreihe. Erst durch die kürzlich von Gabriel¹⁾ veröffentlichten schönen synthetischen Versuche ist auch diese Körperklasse näher erforscht und zugänglicher geworden.

Seit längerer Zeit mit dem Studium bromsubstituierter Amine in der Allyl- und Propylreihe beschäftigt, theile ich in Folgendem einige Resultate der noch unvollendeten Arbeit mit, um mir das Arbeitsgebiet zu reserviren.

Ich ging von dem von Henry²⁾ durch Einwirkung von Brom auf salzsaures Allylamin vor Jahren dargestellten Dibrompropylaminchlorhydrat $C_3H_5Br_2NH_2 \cdot HCl$ aus. Durch Behandlung desselben mit alkoholischem Kali entsteht Bromallylamin. Die Reaction vollzieht sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung: $C_3H_5Br_2 \cdot NH_2 \cdot HCl + 2KHO = CH_2 : CBr \cdot CH_2NH_2 + KBr + KCl + 2H_2O$. Ich hoffte aus diesem Körper durch weitere Bromwasserstoffentziehung zu dem bis jetzt unbekanntem Propargylamin $C_3H_3 \cdot NH_2$ zu gelangen, indessen schlugen alle dahinzielenden Versuche fehl.

Durch Addition eines Moleküls Brom geht das Bromallylamin in das Tribrompropylamin $C_3H_4Br_3NH_2$ über, das mit Alkali behandelt eine neue bromhaltige Base liefert, deren Untersuchung aus Mangel an Material noch nicht ausgeführt werden konnte.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 566, 1049, 2664, 2669.

²⁾ Diese Berichte VIII, 399.

Bromallylamin, $C_3H_4Br \cdot NH_2$.

Zur Darstellung desselben trägt man salzsaures Dibrompropylamin¹⁾ in überschüssiges, alkoholisches Kali ein. Unter starker Abscheidung von Bromkalium erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst. Die Reaction ist in wenig Minuten beendet. Die mit Wasser verdünnte alkalische Lösung wird im Wasserdampfstrom destillirt und die übergehende Base in vorgelegter verdünnter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure aufgefangen. Nach starkem Einengen der Lösung krystallisiren die betreffenden Salze aus. Auf Zusatz von festem Kaliumcarbonat zur mässig concentrirten wässerigen Lösung der Salze scheidet sich die freie Base als ammoniakalisch riechende Flüssigkeit auf der Oberfläche der wässerigen Lösung ab.

Die Ausbeute beträgt nur ungefähr ein Drittel der theoretischen Menge, weil ein beträchtlicher Theil des Dibrompropylamins durch das Alkali in mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Oxybasen verwandelt wird.

Das Bromallylamin ist ein höchst unbeständiger Körper, der nur zum Theil unzersetzt gegen 125° als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit destillirt und in jedem Verhältniss mit den verschiedensten Lösungsmitteln mischbar ist. Versucht man die Base mit Kaliumcarbonat zu trocknen, so bemerkt man alsbald die Bildung von Bromkalium. Bei längerem Stehen verwandelt sich die Base theilweise in ein krystallisirendes Salz. Dasselbe bleibt auch als Rückstand bei der Destillation der Brombase und ist wahrscheinlich durch Einwirkung je eines Moleküls der freien Base auf ein zweites entstanden: $2 C_3H_4Br \cdot NH_2 = C_3H_4Br \cdot NH - C_3H_4 \cdot NH_2 \cdot HBr$. Dieses Salz wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

Wie schon erwähnt, ist es mir bis jetzt nicht gelungen, das Bromallylamin durch Abspaltung von Bromwasserstoff in das Propargylamin, oder ein Isomeres desselben, überzuführen. Durch längeres Kochen mit alkoholischem Kali scheint es sich zum grösseren Theil in eine Oxybase zu verwandeln, während flüchtige Basen nicht isolirt werden konnten. Erhitzt man dagegen auf noch höhere Temperatur (im Einschlussrohr mit alkoholischem Kali auf $120 - 130^\circ$), so tritt totale Zersetzung ein.

Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung des Bromallylamins einen amorphen, weissen Niederschlag, Quecksilberchlorid eine volu-

¹⁾ Das freie Dibrompropylamin ist, wie schon Henry beobachtet (l. c.), eine sehr zersetzliche Substanz. Schüttelt man die aus dem Salz durch Alkali frei gemachte Base mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung rasch mit Kaliumcarbonat, giesst von letzterem ab und trägt Natriumhydrat ein, so verwandelt sich das Dibrompropylamin wieder in Allylamin.

minöse, krystallinische Fällung. Infolge der Unbeständigkeit der neuen Base gaben die Analysen nur ungenaue Resultate.

Die Salze und Doppelsalze des Bromallylamins sind meist gut krystallisierende Körper. Es ist aber vielfaches Umkrystallisiren, besonders bei den Halogenwasserstoffsalzen nöthig, um sie in analysenreinem Zustande zu erhalten. Die Ursache liegt darin, dass in sauren Lösungen leicht partielle Addition (von Salzsäure, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff) stattfindet unter Uebergang aus der Allyl- in die Propylreihe.

Bromallylaminchlorhydrat, $C_3H_4BrNH_2 \cdot HCl$, krystallisirt in grossen Nadeln oder Prismen, die sich leicht in Wasser oder heissem Alkohol lösen und bei $177-180^\circ$ schmelzen.

Das Platindoppelsalz, $(C_3H_4Br \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ fällt auf Zusatz einer concentrirten Platinchloridlösung zur ebenfalls concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes als gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich leicht in heissem Wasser, fast gar nicht in absolutem Alkohol löst. Aus der wässerigen Lösung krystallisiren glänzende, gelbe Blättchen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}Br_2N_2PtCl_6$
Pt	28.92	28.59 pCt.

Das Golddoppelsalz, $C_3H_4BrNH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, scheidet sich aus der wässerigen Lösung in kleinen gelben Nadeln aus. Aus Alkoholäther krystallirt es in eisblumenartigen Gebilden. In wässriger Lösung zersetzt es sich nach einiger Zeit unter Abscheidung von glänzenden Flittern metallischen Goldes.

Das Bromallylaminbromhydrat, $C_3H_4BrNH_2 \cdot HBr$, ist in Wasser und Alkohol etwas weniger leicht löslich wie das salzsaure Salz. Aus Alkohol krystallisirt es in grossen, farblosen, vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt $223-224^\circ$.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7Br_2N$
Br	73.87	73.73 pCt.

Das saure Oxalat, $C_3H_4Br \cdot NH_2 \cdot C_2H_2O_4$, erhielt ich durch Eingiessen von Bromallylamin in überschüssige, alkoholische Oxalsäurelösung. Die Flüssigkeit gesteht zu einem Krystallbrei.

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Salz gereinigt.

Weisse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt $136-138^\circ$, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8BrNO_4$
Br	35.83	35.39 pCt.

Tribrompropylamin, $C_3H_7Br_3NH_2$.

Das Chlorhydrat der Base wurde dargestellt durch Eintragen der berechneten Menge Brom (1 Molekül) in eine concentrirte, wässrige Lösung von Bromallylaminchlorhydrat, wobei gut gekühlt werden muss. Die auf dem Wasserbade eingeengte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Das Salz wurde, nachdem es von anhängender Mutterlauge befreit worden, in Alkohol gelöst, wobei eine geringe Menge eines nicht weiter untersuchten, schwer löslichen Salzes zurückbleibt. Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde die Substanz in reinem Zustande in Form schöner, weisser Nadeln erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7Br_3NCl$
$Br_3 + Cl$	82.36	82.85 pCt.

Setzt man zur wässrigen Lösung des Salzes Kaliumcarbonat, so fällt das Tribrompropylamin als äusserst unbeständiges, gelbliches, schweres Oel von stechendem Geruch aus.

Das Golddoppelsalz, $C_3H_7Br_3 \cdot NH_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$, krystallisirt aus Wasser, in dem es mässig löslich ist, in glänzenden, goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 170° .

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7Br_3NCl_4Au$
Au	31.28	30.97 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_3H_7Br_3 \cdot NH_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, schießt aus der heissen, concentrirten, wässrigen Lösung in grossen, orangegefärbten, langgestreckten Blättern an, die sich bei 245° unter Zersetzung schwärzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{14}Br_6N_2PtCl_6$
Pt	20.00	19.54 pCt.

Im Anschlusse hieran wurden auch die Bromadditionsproducte des Isobutylallylamins¹⁾ und des Isoamylallylamins²⁾ in den Kreis der Untersuchung gezogen. Die durch Bromwasserstoffabspaltung aus den gebromten Basen entstehenden Butyl- und Amylbromallylamine, die nur in geringer Menge erhalten wurden, konnten als solche nicht in genügend reinem Zustande isolirt werden. Es wurde daher versucht, letztere in die Bromhydrate überzuführen. Hierbei tritt jedoch eine Veränderung ein. Es wird Bromwasserstoff addirt, und es entstehen die bromwasserstoffsauren Salze eines mit dem ursprünglichen isomeren Isobutyl- resp. Isoamyltribrompropylamins.

¹⁾ Das Isobutylallylamin, $C_4H_9NHC_3H_5$, dargestellt durch Einwirkung von Isobutylbromid auf Allylamin, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von allylaminähnlichem Geruch, die bei $120-125^\circ$ siedet.

²⁾ Diese Berichte XVI, 523.

Isobutyldibrompropylaminbromhydrat,
 $C_4H_9 \cdot NH \cdot C_3H_5Br_2 \cdot HBr$.

Isobutylallylamin wurde in überschüssigem Eisessig gelöst und dazu unter guter Kühlung die berechnete Menge Brom gegeben. Nachdem alles Brom eingetragen, wurde überschüssige concentrirte Bromwasserstoffsäure zugesetzt. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des bromwasserstoffsäuren Salzes der neuen Base. Das Salz wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, aus der sich nach einigem Stehen noch beträchtliche Mengen des Salzes absetzen.

Die Ausbeute ist befriedigend. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser, aus dem es sich in feinen, weissen, verfilzten Nadeln abscheidet.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{16}Br_3N$
Br	67.47	67.79 pCt.

Das freie Butyldibrompropylamin stellt ein schweres, fast farbloses Oel von schwach basischem Geruch dar, der nur entfernt an den des Allylamins erinnert. Die Base ist nicht destillirbar und zersetzt sich auch in der Kälte nach kurzem Stehen.

Das Golddoppelsalz fällt als gelbes, rasch krystallinisch werdendes Oel auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Bromhydrates.

Zur Darstellung des

Butylbromallylamin, $C_4H_9NH \cdot C_3H_4Br$

wurde entweder die freie Dibrombase mit verdünntem Alkohol längere Zeit rückfliessend gekocht, die Flüssigkeit alkalisch gemacht und dann im Wasserdampfstrom destillirt, oder das Butyldibrompropylaminbromhydrat in der Kälte mit überschüssigem, alkoholischem Kali stehen gelassen, hierauf mit Wasser wenig verdünnt und so viel festes Kaliumcarbonat zugesetzt, bis sich der Alkohol, in dem die Base enthalten ist, als Schicht über der wässrigen Lösung ausscheidet.

Die alkoholische Lösung wurde nach dem Trocknen (mit Kaliumcarbonat) in überschüssige, alkoholische Oxalsäurelösung eingetragen und das ausfallende Oxalat durch Alkali zerlegt. Das nach der einen oder anderen Art dargestellte Butylbromallylamin stellt ein gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlich campherartigem Geruch vor, das sich nicht in reinem Zustande isoliren liess, weil es bei der Destillation theilweise Zersetzung erleidet.

Das schon erwähnte saure Butylbromallylaminoxalat ist in reinem Zustande durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem

Alkohol in Gestalt weisser, bei 230—231° schmelzender Nadeln erhalten worden, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{14}BrN \cdot C_2H_2O_4$
Br	28.20	28.36 pCt.

Isomeres Isobutyldibrompropylaminbromhydrat,
 $C_4H_9NH \cdot C_3H_5Br_2 \cdot HBr$.

Behufs Darstellung desselben wird Butylbromallylamin in überschüssige, verdünnte Bromwasserstoffsäure eingetragen und die Lösung auf dem Wasserbade zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in grossen, sternförmig gruppirten Nadeln aus, die sich in Wasser und heissem Alkohol leicht lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{16}Br_2N$
Br	67.67	67.79 pCt.

Das Golddoppelsalz scheidet sich in prachtvollen, blutrothen, flachen Nadeln auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Bromhydrates ab und unterscheidet sich durch diese Eigenschaften deutlich von dem schon erwähnten gelben, ölig ausfallenden Goldsalz der isomeren Base.

Isoamyldibrompropylaminbromhydrat,
 $C_5H_{11}NH \cdot C_3H_5Br_2 \cdot HBr$,

entsteht wie das Salz der Butylbase durch Eintragen von Brom in die Eisessiglösung des Amylallylamins und nachfolgenden Zusatz concentrirter Bromwasserstoffsäure in guter Ausbeute. Das Salz ist schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in heissem und krystallisirt aus letzterem in weissen, concentrisch gruppirten Blättchen vom Schmelzpunkt 230—231°.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{18}Br_2N$
Br	65.49	65.22 pCt.

Das freie Amyldibrompropylamin gleicht durchaus der entsprechenden Butylbase, es ist weder destillirbar noch mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig.

Das Platindoppelsalz fällt als rothgelbes Oel, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Durch Behandeln des Bromhydrats mit alkoholischem Kali oder durch Kochen der freien Dibrombase mit verdünntem Alkohol wurde das Amylbromallylamin, $C_5H_{11}NHC_3H_4Br$, als in Wasser unlösliches, gegen 150° unter partieller Zersetzung siedendes Oel erhalten.

Das isomere

Amyldibrompropylaminbromhydrat, $C_5H_{11}NHC_3H_5Br_2 \cdot HBr$, wurde auf die bei der Butylbase angegebene Art in weissen, bei 150°

schmelzenden Nadeln erhalten, die sich in Wasser und Alkohol in der Kälte ziemlich leicht lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{18}Br_3N$
Br	65.57	65.22 pCt.

Die vorstehend erwähnten Versuche wurden zum Theil in Gemeinschaft mit den HH. Dr. L. Lederer und Dr. A. Fraenkel ausgeführt.

586. C. Liebermann und F. Giesel: Ueber eine neue technische Darstellungsart und theilweise Synthese des Cocaïns.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann in der Sitzung vom 29. October.)

Die Extraction der Cocablätter liefert bekanntlich nicht unmittelbar reines Cocaïn; dasselbe ist vielmehr von einer Anzahl amorpher Nebenalkaloïde begleitet, von welchen es erst getrennt werden muss, wenn man reines, gut krystallisirtes Cocaïn gewinnen will.

In einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung¹⁾ hat der Eine von uns die Natur eines dieser Nebenproducte aufgeklärt und es als Isatropylcocaïn²⁾ bezeichnet, weil es den Bau des Cocaïns nur mit dem Unterschiede zeigt, dass in ihm die Benzoësäure des Cocaïns durch eine eigenthümliche Isatropasäure (γ und δ) ersetzt ist. Zugleich war die Vermuthung ausgesprochen worden, dass auch andere Begleiter des Cocaïns, ähnliche »Cocaïne« d. h. Ecgoninabkömmlinge sein dürften.

In einer der erwähnten Abhandlung während des Drucks beigefügten Nachschrift, konnten wir bereits mittheilen, dass es uns ge-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2343.

²⁾ Aus Versehen habe ich es in der citirten Abhandlung unterlassen, die Analysen der dort kurz erwähnten Gold- und Platindoppelsalze des Isatropylcocaïns aufzuführen und trage dieselben daher hier nach.

Salzsaures Isatropylcocaïngoldchlorid, bei 125° getrocknet:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	29.42	29.41	29.28	29.41 pCt.

Salzsaures Isatropylcocaïnplatinchlorid, bei 110° getrocknet:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2 PtCl_4$
Pt	18.37	18.01	18.20 pCt.

C. Liebermann.

lungen sei, auch die Hauptmenge der übrigen amorphen Nebenalkaloide des Cocaïns durch Kochen mit Säuren so zu spalten, dass sie als basyles Spaltstück Ecgonin liefern. Und zwar erhält man aus allen diesen Nebenalkaloiden mit grösster Leichtigkeit reines Ecgonin. Zu dessen Gewinnung werden die Nebenalkaloide einfach etwa 1 Stunde mit Salzsäure gekocht, von den ausgeschiedenen Säuren filtrirt, das salzsaure Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und der verbleibende Salzrückstand mit wenig Alkohol ausgekocht, um die Verunreinigungen zu entfernen. Das in Alkohol äusserst schwerlösliche salzsaure Ecgonin bleibt dann fast weiss und rein zurück. In die freie Base wird es durch Zerlegung mit der nöthigen Menge Soda übergeführt und die Base alsdann durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Das so erhaltene Ecgonin stimmt in allen Eigenschaften mit dem Ecgonin aus Cocaïn überein.

Da die bisher werthlosen und störenden Nebenalkaloide des Cocaïns bisweilen in nicht unbeträchtlichen Mengen zu Gebote stehen, so wird mit Hülfe unserer Beobachtungen und unsers Verfahrens zum ersten Mal Ecgonin für Verwendungen in grösserem Maassstabe zugänglich.

Demnach schien es uns angezeigt, Versuche anzustellen, dieses Ecgonin in technisch vortheilhafter Weise¹⁾ in Cocaïn überzuführen. Hierzu bedurfte es eigentlich nur noch eines Verfahrens, Ecgonin in Benzoyl-ecgonin umzuwandeln, da die Weiterverarbeitung dieses Letzteren auf Cocaïn nach dem Verfahren, durch welches Einhorn²⁾ die Homologen des Letzteren aus natürlichem Benzoyl-ecgonin dargestellt hat, keine weiteren Schwierigkeiten darbieten konnte. Bisher ist Benzoyl-ecgonin in kleiner Menge nur als Begleiter des Cocaïns oder durch Spaltung des Letzteren mit Wasser³⁾, aber nicht auf synthetischem Wege erhalten worden. Wie wir nun bereits in der erwähnten Nachschrift (l. c.) andeuteten, ist uns die künstliche Ueberführung des Ecgonins in Benzoyl-ecgonin und Cocaïn unschwer geglückt.

W. Merck⁴⁾ hat allerdings vor einigen Jahren Versuche zur Benzoylirung des Ecgonins angestellt, die resultatlos verliefen. Doch

¹⁾ Zwar hat W. Merck (diese Berichte XVIII, 2952) bereits eine Methode zur Synthese des Cocaïns aus Ecgonin angegeben, die auf der Behandlung von Ecgonin mit einer Mischung von Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl im Autoklaven beruht. Aber nach Merck's eigener Beschreibung dürfte dieser Weg technischen Anforderungen weder was die Ausbente, noch was die technische Handlichkeit betrifft, entsprechen.

²⁾ Diese Berichte XXI, 47.

³⁾ Einhorn, diese Berichte XXI, 48.

⁴⁾ Diese Berichte XVIII, 2952.

lag das Misslingen einiger derselben zum Theil nur an der ungenügenden Durchführung seiner Versuche.

Wie wir alsbald fanden, benzoylirt sich nämlich Ecgonin im Allgemeinen recht leicht, sowohl bei Anwendung von Benzoëssäureanhydrid als von Benzoylchlorid. Allerdings lassen die Ausbeuten, wenn man nach dem gewöhnlichen Verfahren der Anwendung wasserfreien Materials arbeitet, beträchtlich zu wünschen übrig. Es erweist sich vielmehr auffallenderweise für die Benzoylirung mittelst Benzoëssäureanhydrid als vortheilhaft, das Ecgonin für den Versuch in kleinen Mengen Wassers gelöst zu verwenden. Recht gute Resultate gab folgendes Verfahren, welches wir unseren Patentbeschreibungen¹⁾ entnehmen. Eine heissgesättigte Lösung von Ecgonin (1 Molekül) in Wasser (etwa dem halben Gewicht vom Ecgonin) wird bei Wasserbadhitze mit etwas mehr als einem Molekül Benzoëssäureanhydrid, welches man allmählig zusetzt, etwa 1 Stunde digerirt. Die Mischung erstarrt beim Abkühlen oder Stehen, oder bei dem nun folgenden Ausschütteln mit Aether, welches die Entfernung des überschüssigen Benzoëssäureanhydrids und der gebildeten Benzoëssäure bezweckt. Benzoylecgonin und Ecgonin, welche übrigens wie wir uns überzeugten mit Benzoëssäure keine Salze bilden, bleiben als in Aether fast unlöslich zurück. Aus der ätherischen Lösung kann die gesammte verbrauchte Benzoëssäure leicht wieder gewonnen werden. Zur Gewinnung des reinen Benzoylecgonins, braucht der ausgeätherte halbfeste Rückstand nur mit sehr wenig Wasser angerieben und auf der Filtrirpumpe abgesaugt zu werden. Das Benzoylecgonin bleibt auf dem Filter zurück, während ein unverwandelter Rest des viel leichter löslichen Ecgonins in Lösung geht. Bei richtig geleiteter Operation erhält man so unmittelbar etwa 80 pCt. vom Gewichte des Ecgonins an Benzoylecgonin. Aus den Mutterlaugen krystallisirt beim Einengen auf dem Wasserbade zuerst nochmals etwas Benzoylecgonin heraus; das genügend concentrirte Filtrat liefert mit Benzoëssäureanhydrid von Neuem wie oben erhitzt, noch den grössten Theil des Ecgonins als Benzoylecgonin. Das so dargestellte Benzoylecgonin haben wir mit dem bekannten natürlichen genau direct verglichen und mit letzterem in jeder Hinsicht identisch befunden. Charakteristisch ist unter Anderem der Schmelzpunkt. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen im Capillarröhrchen bei 86—87° (auf dem Wasserbade allmählich erwärmt, werden sie ohne zu schmelzen matt), bei 105° beginnt eine lebhaftere Wasserentwicklung, wonach die einige Zeit auf 125° gehaltene Verbindung wieder erstarrt. Die entwässerten Krystalle schmelzen bei 195°, also einige Grade höher als Merck und Einhorn angeben.

¹⁾ Vom 17. August 1888.

Hr. Privatdocent Dr. Fock hatte die Güte, die Krystalle des Benzoyllecgonins, sowohl des so aus Ecgonin dargestellten (»synthetischen«) Benzoyllecgonins wie des bei der Cocaïnbereitung in geringer Menge als Nebenproduct gewonnenen (»natürlichen«) Benzoyllecgonins, zu messen und zu vergleichen und theilt uns darüber gütigst Folgendes mit:

Benzoyllecgonin:

Rhombisch: $a : b : c = 0.7124 : 1 : 0.361$.

Beobachtete Formen:

$b = \{010\} \infty \check{P} \infty$, $m = \{110\} \infty P$, $c = \{001\} \infty P$ und $q = \{011\} \check{P} \infty$.

»Zur Untersuchung lagen zwei Präparate vor, das natürliche Benzoyllecgonin und das synthetisch erhaltene. Beide erwiesen sich in jeder Hinsicht vollständig identisch. Die Krystalle waren lang prismatisch, das Brachypinakoïd war meistens vorherrschend ausgebildet. Die Flächen q wurden nur an einzelnen Individuen in höchst unvollkommener Ausbildung beobachtet.«

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = \bar{1}10 : 110 =$	$70^{\circ} 56'$	—
$c : q = 001 : 110 =$	ca. $19^{\circ} 50'$	—

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Achsen = Macropinakoïd a .

Feste Mittellinie = Achse b .

$2E$ ca. 45° für Natriumlicht.

Dispersion $\rho > \nu$.

Das eigenthümliche Verhalten des Ecgonins, sich am besten bei Gegenwart von Wasser benzoyliren zu lassen, bedarf wohl noch der weiteren Aufklärung. Vielleicht hängt dasselbe mit der Bildung des um 1 Molekül Wasser ärmeren von Merck und Einhorn¹⁾ beschriebenen Anhydroecgonins, welchem das zu benzoylirende Hydroxyl fehlt, zusammen.

In der That konnte auch bei der Aufarbeitung des Reactionproductes von trockenem Ecgonin mit Benzoësäureanhydrid bei 140° die Anwesenheit von Anhydroecgonin neben Benzoyllecgonin und Ecgonin nachgewiesen werden. Beiläufig sei bemerkt, dass sich Anhydroecgonin von Ecgonin dadurch unterscheiden lässt, dass die Base des ersteren bei 235° schmilzt, im Luftpumpenexsiccator verwitternde Krystalle bildet und in Aethylalkohol weit schwerer löslich ist als Ecgonin, während umgekehrt salzsaures Anhydroecgonin in

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3218.

siedendem Alkohol viel leichter als das salzsaure Salz des Ecgonins löslich ist.

Ueber die Ueberführung des Benzoylecgonins in Cocaïn brauchen wir kaum etwas zu sagen, da wir uns ganz an die Vorschrift von Einhorn unter Anwendung von Methyl- statt des Aethylalkohols halten konnten, mit der wir fast theoretische Ausbeuten erzielten.

Das Cocaïn wird auf diesem Wege in vorzüglicher Reinheit und daher prachtvoll krystallisierend gewonnen. Zur besseren Identifizierung hat Hr. Privatdocent Dr. Fock die Güte gehabt diese Krystalle (I) zu messen und mit den bezüglichen Angaben von Tschermak und v. Fritsch¹⁾ sowie mit direct aus der Pflanze gewonnenem Cocaïn (II und III) zu vergleichen. Derselbe theilt uns darüber Folgendes mit:

Cocaïn:

Monosymmetrisch: $a : b : c = 0.8432 : 1 : 1.032$ (Tschermak)

$\beta = 73^\circ 50'$.

»Zur Untersuchung lagen 3 Präparate vor. I war auf synthetischem Wege erhalten, II und III stellten dagegen natürliches Cocaïn dar, und zwar ersteres aus Alkohol letzteres aus Aether umkrystallisirtes.

Alle drei Präparate zeigten denselben Habitus, die Krystalle waren nach der Symmetrieachse verlängert und bisweilen tafelförmig nach der Basis. Während aber die Individuen von I und II dünn und glänzend waren, erwiesen sich jene von III als matt und trübe, besaßen aber eine Grösse von über 2 cm.

Das von Tschermak untersuchte Präparat scheint z. Th. von anderer Ausbildung gewesen zu sein, die Krystalle werden als prismatisch nach der Verticalzone und tafelförmig nach der Basis beschrieben.

Die von Tschermak beobachteten Formen sind:

$$a = \{100\} \infty P \infty, c = oP(001), o = (\bar{1}11) + P, q = (011) P \infty$$

$$\text{und } r = \{\bar{1}01\} + P \infty.$$

Die genannten drei Präparate zeigten sämmtlich nur

a, c, q und r.

Berechnet	Beobachtet nach Tschermak	Beobachtet nach Fock
$a : c = 100 : 001 = \text{—}$	$73^\circ 50'$	$73^\circ 42'$
$c : r = 001 : \bar{1}01 = 60^\circ 41'$	—	$60^\circ 24'$
$q : q = 011 : 0\bar{1}1 = 89^\circ 28'$	—	$89^\circ 14'$

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 355.

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis *c* und nach dem Hemi-
doma *r*.

Die letztere Spaltbarkeit wurde von Tschermak nicht beobachtet.

Durch die Querflächen *a*, *c* und *r* gesehen, wurden optische
Axen nicht beobachtet.«

Ausserdem wurden die Eigenschaften, Lösungs- und Krystallisations-
art, Schmelzpunkt, Verhalten gegen die üblichen Alkaloïdreagentien
des »synthetischen« Cocaïns mit denen des natürlichen Cocaïns ver-
glichen und identisch befunden. Die Analyse des »synthetischen«
Cocaïns ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$
C	66.96	67.33 pCt.
H	7.18	6.93 »

Ferner gaben 1.2 g »synthetisches« Cocaïn bei der quantitativen
Spaltung mit Salzsäure 0.8 g salzsaures Ecgonin und 0.5 g Benzoë-
säure in recht guter Uebereinstimmung mit den von der Theorie ver-
langten Zahlen.

Die physiologischen Wirkungen des »synthetischen« Cocaïns hat
Hr. Prof. O. Liebreich an einem von uns gelieferten Präparat unter-
sucht. Dasselbe zeigte in vollkommener Weise die locale Anästhesie
ohne Reizerscheinungen.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir von den Eigenschaften des
Cocaïns beiläufig noch dessen sonderbares Verhalten gegen Ammoniak
erwähnen. Die Angabe von Lossen, wonach die aus einer verdünnten
Lösung von salzsaurem Cocaïn durch Ammoniak gefällte Base sich
in einem Ueberschuss von Ammoniak sehr leicht löst, ist nicht ganz
genau. Die Lösung erfolgt nämlich auch bei überschüssigem Am-
moniak nur in soweit, als durch den Ammoniakzusatz gleichzeitig die
Wassermenge vermehrt wird, denn man erzielt durch den Zusatz
von gleich viel Wasser denselben Effect. Die zur Wiederlösung der
gefällten Base nöthige Wassermenge ist auch ungefähr dieselbe wie
bei der Fällung mit Sodalösung. Beide Lösungen zeigen eine charak-
teristische Eigenthümlichkeit, wenn man — unmittellbar nach der
Fällung der Cocaïnlösung durch überschüssiges Ammoniak oder Soda —
schnell gerade nur so viel Wasser zusetzt, dass eben Lösung erfolgt.
Binnen kurzem scheidet sich nämlich dann ein Theil des Cocaïns in
kleinen glitzernden Krystallnadeln aus; dieselben sind wasserfrei, denn
sie bleiben im Luftpumpenexsiccator klar, und geben danach bei der
Analyse die Zahlen für wasserfreies Cocaïn:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$
C	66.91	67.33 pCt.
H	7.26	6.93 »

Diese in der Technik übrigens bereits bekannte und zur Prüfung
des Cocaïns auf seine Reinheit — unreineres scheidet sich dabei

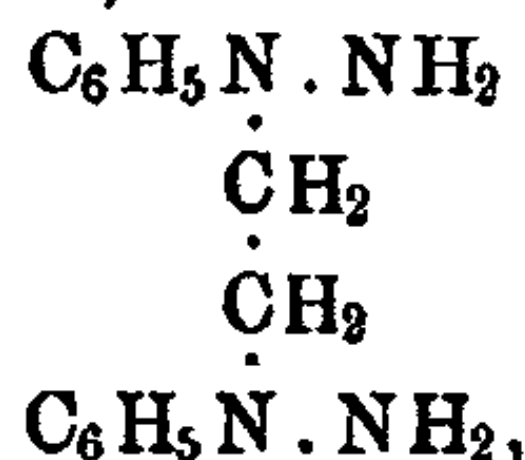
harzig ab — benutzte Eigenthümlichkeit scheint darauf zu beruhen, dass aus der Cocaïnsalzlösung durch Ammoniak oder Soda zuerst ein wasserhaltiges Cocaïn fällt, welches, in Wasser leichter löslich, sich auflöst, um kurz darauf in wasserfreies, schwerer lösliches Cocaïn überzugehen, das deshalb zum Theil wieder ausfällt.

Noch einen andern technisch möglichen Weg, vom Egonin zum Cocaïn zu gelangen, nämlich durch Darstellung von Egoninäther und darauf folgende Benzoylirung desselben, hatten wir in letzter Zeit ein zuschlagen begonnen. Da uns aber Hr. Dr. Einhorn brieflich mittheilt, dass er diese Reaction mit Erfolg bereits fertig durchgearbeitet habe, so haben wir, seinem Wunsche gemäss, auf Fortsetzung unserer Versuche in dieser Richtung verzichtet. Dagegen haben wir bereits einige andere Säureradicale in das Egonin eingeführt und daraus bereits ein neues Cocaïn dargestellt, über welches demnächst berichtet werden soll.

587. O. Burchard und A. Michaelis: Ueber α -Aethylen-Phenylhydrazin.

[Aus dem organischen Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 17. November; vorläufige Mittheilung.)

Nachdem durch den Einen ¹⁾ von uns und später eingehender von B. Philips ²⁾ nachgewiesen war, dass durch Einwirkung von Alkylbromiden auf Natriumphenylhydrazin in glatter Reaction secundäre aromatische Hydrazine erhalten werden, lag es nahe, dieselbe Reaction zur Darstellung ähnlicher unsymmetrischer Verbindungen anzuwenden. Wir haben zunächst die Einwirkung des Aethylenbromides auf die Natriumverbindung untersucht, um so das α -Aethylenphenylhydrazin,

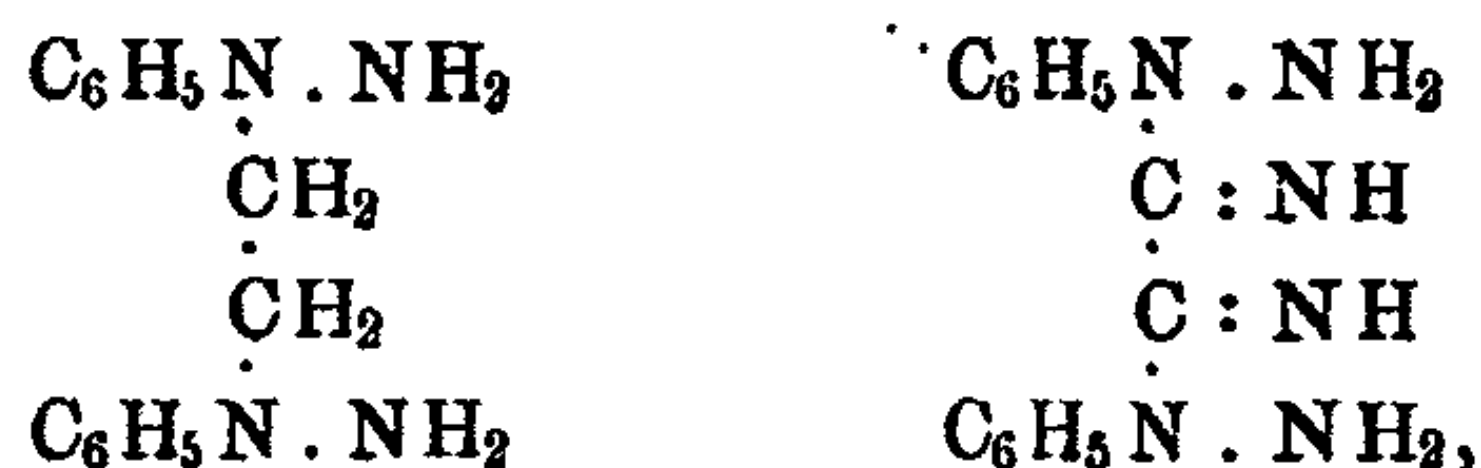


zu erhalten, eine Verbindung, die uns namentlich wegen ihrer wahrscheinlichen Condensation mit Dialdehyden und Diketonen von be-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2449.

²⁾ Diese Berichte XX, 2485 und »Ueber einige unsymmetrische secundäre Hydrazine der aromatischen Reihe, Inaug.-Diss. Tübingen (Aachen) 1888.

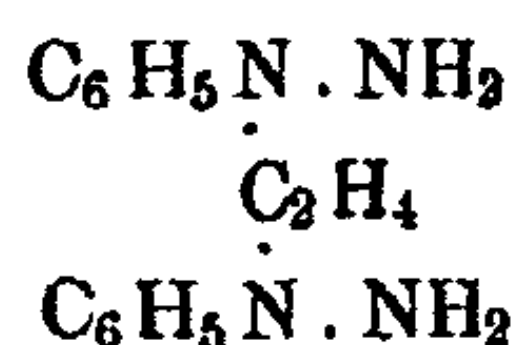
sonderem Interesse schien. Obgleich diese Untersuchung noch nicht beendigt ist, scheint uns in Hinsicht auf die im letzten Heft dieser Berichte veröffentlichte Arbeit von J. A. Bladin über das Bisphenylmethyltriazol eine vorläufige Mittheilung zweckmässig zu sein. Dieser Chemiker hat eine nähere Untersuchung des von Senf erhaltenen Cyanphenylhydrazins angekündigt, eine Verbindung, die in naher Beziehung zu dem α -Aethylenphenylhydrazin steht:



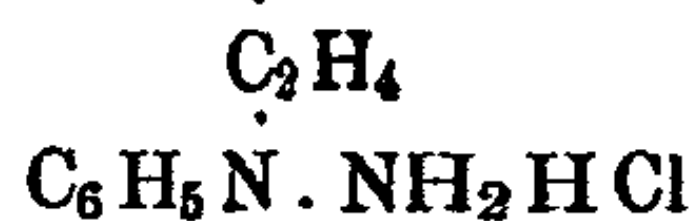
und die es daher nahelegt, auch die Darstellung des Aethylenphenylhydrazins zu versuchen.

Lässt man zu gepulvertem Natriumphylhydrazin, das mit trockenem Benzol übergossen ist, die auf das Natrium berechnete Menge Aethylenbromid hinzufliessen, so scheint anfangs keine Reaction einzutreten. Nach etwa 10 Minuten erwärmt sich jedoch der Kolbeninhalt, und kurze Zeit darauf wird die Reaction so heftig, dass ein gutes Kühlen mit Eiswasser nöthig ist. Tritt keine Selbsterwärmung mehr ein, so kocht man einige Zeit am Rückflusskühler, versetzt mit Wasser und schüttelt die abgehobene Benzollösung erst mit sehr verdünnter Salzsäure zur Entfernung von etwas vorhandenem Phenylhydrazin und dann mit concentrirter Salzsäure, worauf sich eine reichliche Menge des in Salzsäure schwer löslichen, salzsauren Salzes des Aethylenphenylhydrazins abscheidet. Aus der wässrigen Lösung desselben fällt Natron die Base als weissen voluminösen Niederschlag, der zweimal aus Alkohol umkrystallisirt die reine Verbindung liefert.

Das α -Aethylenphenylhydrazin



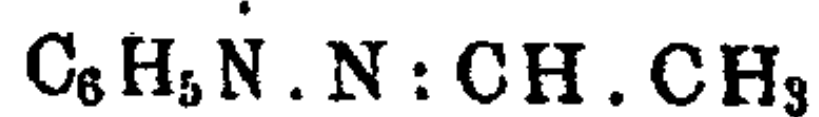
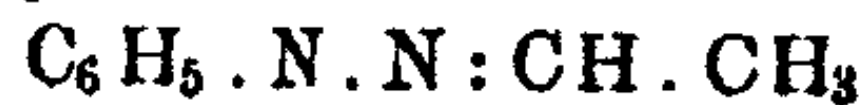
krystallisirt in farblosen oder schwach gelben Prismen oder Blättern, je nach dem Concentrationsverhältnisse der Lösung, schmilzt bei 90° und ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Es reducirt Fehlings-Lösung in der Kälte nicht, beim Erhitzen allmählich und ist leicht löslich in verdünnten Säuren. Das salzsaure Salz, das die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{NH}_2\text{HCl}$ besitzt, wird



am besten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure erhalten, wobei es sich in Form von seidenglänzenden

Nadeln nach kurzer Zeit fast quantitativ abscheidet. Es zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Uebergiesst man das Aethylenphenylhydrazin mit etwas Alkohol und fügt dann Acetaldehyd hinzu, so geht dasselbe unter lebhafter Erwärmung in Lösung, und beim Verdunsten oder kurzen Stehen scheidet sich das Condensationsproduct in langen weissen Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein sind. Wie zu erwarten, ergab die Analyse die für die Formel



stimmenden Zahlen. Das Hydrazid schmilzt bei 82°. Ebenso leicht wird die bei 193° schmelzende, in Alkohol und in Aether sehr schwer lösliche Benzylidenverbindung erhalten, die aus heissem Eisessig in feinen Nadeln krystallisirt. Trägt man Quecksilberoxyd in die ätherische Lösung der Base ein, so wird es sogleich reducirt, offenbar indem ein Tetrazon entsteht, das jedoch noch nicht analysirt ist. Dasselbe beansprucht, da es voraussichtlich eine ringförmig geschlossene Verbindung ist, ebenso wie die Condensationsproducte mit Glyoxal, Phenanthrenchinon u. s. w., mit deren Untersuchung wir beschäftigt sind, besonderes Interesse.

Auch die Einwirkung des Methylenjodides, sowie der Halogenderivate des Glycerins auf Natriumphenylhydrazin beabsichtigen wir zu untersuchen.

Aachen, den 14. November 1888.

588. J. Wiernik: Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin bei Gegenwart nascirenden Wasserstoffs. (Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachstehende Untersuchung wurde im Anschluss an die von mir früher ausgeführten Condensationsversuche ¹⁾ mit Dimethylanilin unternommen, und soll anlässlich einer Publication von J. Tröger ²⁾ mitgetheilt werden.

1 Molekül Schwefelkohlenstoff wurde mit 2 Molekülen Dimethylanilin in etwas Alkohol gelöst und auf 200 g Zinkstaub (3 Atome) in

¹⁾ Diese Berichte XX, 909 und XX, 2421.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 36, 225.

einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben vorsichtig aufgeschichtet. Durch einen Scheidetrichter, dessen Rohr so gebogen war, dass es die Gefässwand berührte, liess man langsam Salzsäure einfliessen. Die Säure durfte nicht hineintropfen, sondern musste der Wandung nach hinunterfliessen, da sie sonst nicht genügend auf den Zinkstaub einwirkte. Nachdem so viel Säure zugegossen war, dass fast alles Zink in Lösung ging, band man mit Drähten den Pfropfen des Kolbens fest, verband den Rückflusskühler mit einem doppelt gebogenen Glasrohr, dessen längerer Schenkel in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder tauchte (20—30 cm hoch), und erhitze auf dem Wasserbade mehrere Stunden. Nachdem die stürmische Reaction mit Gasentwicklung zu Ende war, wurde die Reaktionsmasse mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Wasserdampf behufs Abscheidung der unveränderten Reagenzien destillirt. Am Ende der Destillation füllte sich das Rohr des Kühlers mit feinen weissen Nadelchen. Durch Ausschütteln des Rückstandes mit Aether gewann man ein nach kurzer Zeit erstarrendes Oel, welches in siedendem Alkohol gelöst wurde. Es krystallisirte ein Product aus, dessen Schmelzpunkt bei 187° lag. Dasselbe erwies sich aber nach häufigem Umkrystallisiren als ein Gemisch von zwei Körpern. Der eine krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden Blättern vom Schmp. 90°; die andere, in kaltem Alkohol fast unlösliche Verbindung krystallisirt in langen, feinen, weissen Nadelchen von äusserst angenehmem, an Zwiebeln erinnerndem Geruch und vom Schmp. 211—212°. Der Bildungsweise, dem Aussehen und Eigenschaften nach wäre die niedriger schmelzende Substanz mit der von Hannimann¹⁾ und Hanhart²⁾ durch Einwirkung von Chloroform und Perchlormethan auf Dimethylanilin, von Michler und Moro³⁾ aus Trichlormethylsulfonchlorid und Dimethylanilin, von O. Fischer⁴⁾ und Tröger⁵⁾ aus Methylal und Dimethylanilin, von Döbner⁶⁾ aus Methylenjodid und Dimethylanilin, von mir aus Hexachlorkohlenstoff⁷⁾, Perchloräthylen⁸⁾ und Trichloressigsäure⁹⁾ und Dimethylanilin, wie auch durch Kochen von Dimethylanilin mit Zinkchlorid¹⁰⁾ dargestellten Tetramethyldiamidodiphenylmethan identisch.

¹⁾ Diese Berichte X, 1235.

²⁾ Diese Berichte XII, 680.

³⁾ Diese Berichte XII, 1170.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 206, 117.

⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. 36, 237.

⁶⁾ Diese Berichte XII, 810.

⁷⁾ Diese Berichte XX, 2426.

⁸⁾ Diese Berichte XX, 2427.

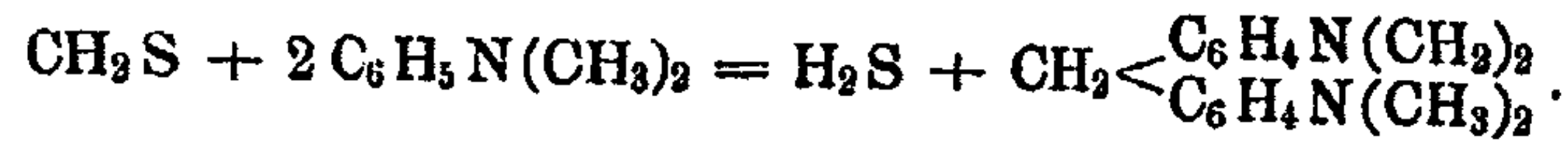
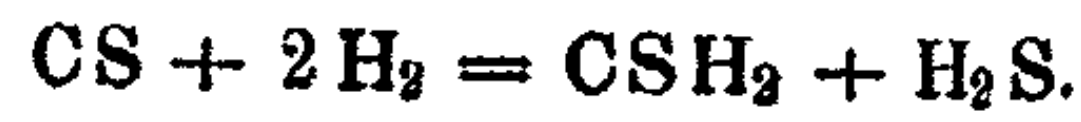
⁹⁾ Inaug.-Dissertation. Zürich. S. 30.

¹⁰⁾ Inaug.-Dissertation. Zürich. S. 32.

Zur genaueren Feststellung wurde die Substanz analysirt:

Gefunden	Ber. für $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$
N 11.25	11.03 pCt.

Die neue Bildungsweise des Tetramethyldiamidodiphenylmethans lässt sich in folgender Weise einfach erklären:



Es entsteht demnach in erster Linie aus dem Schwefelkohlenstoff unter dem Einflusse des nascirenden Wasserstoffes Thioformaldehyd, welches sich dann mit dem Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan condensirt. Dass nun wirklich intermediär Thioformaldehyd entsteht, beweist die gleichzeitige Bildung des in weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 212° krystallisirenden Körpers, welcher mit dem früher von Husemann¹⁾ aus CS_2 , Zn und HCl dargestellten Trithioformaldehyd (Trimethylensulfid) $(\text{CH}_2\text{S})_3$ dem Aussehen, Eigenschaften, Schmelzpunkt²⁾ und einer Schwefelbestimmung nach identisch zu sein scheint.

Da Tröger³⁾ anlässlich eines analogen Versuches einen Körper von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2$ und dem Schmelzpunkt 87° beschreibt, den er als Tetramethyldiamidodiphenyläth an auffasst, wurden mehrere Versuche, genau nach der von Tröger angegebenen Vorschrift, und unter Anwendung verschiedener Mengen Zinkstaub wiederholt. (Anstatt das unveränderte Dimethylanilin etc., wie Tröger angibt, über freiem Feuer zu verjagen, wurde es mit Wasserdampf abdestillirt.) Ich erhielt jedesmal wieder die oben beschriebenen Producte.

Es unterliegt nun keinem Zweifel, dass die von Tröger erhaltene Base vom Schmelzpunkt 87° das Methanderivat und nicht das Aethanderivat ist⁴⁾. Letzteres ist übrigens schon längst von Schoop⁵⁾ aus Aethylenbromid und Dimethylanilin dargestellt worden, und besitzt den Schmelzpunkt 50° , auch krystallisirt es nicht (wie Tröger angiebt) in Blättchen, sondern in feinen mattweissen Nadeln. Es ist klar, dass die von Tröger angeführten complicirten Gleichungen zur Erklärung der Bildung des Tetramethyldiamidodiphenyläthans aus Schwefelkohlenstoff und Dimethylanilin, der Wirklichkeit keineswegs entsprechen, und dass alle weiterhin beschriebenen Derivate wohl als

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 126, 294.

²⁾ Beilstein giebt den Schmelzpunkt 216° an.

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ Loc. cit. S. 241.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 2196.

Methan- und nicht als Aethanabkömmlinge zu betrachten sind, da bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Zink und Salzsäure neben einer unbedeutenden Menge Trithioformaldehyd ausschliesslich Tetramethyldiamidodiphenylmethan entsteht.

Es sei mir noch gestattet, Hrn. stud. H. Rey für die mir bei der Ausführung obiger Versuche geleistete Hilfe meinen besten Dank auszusprechen.

Zürich, im November 1888.

Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnikums.

589. Aug. Bischler: Condensationsproducte aus Basen der Parareihe mit Paranitro- und Metanitrobittermandelöl.

(Eingegangen am 2. November; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus Versuchen¹⁾, welche ich unlängst mitgeteilt habe, geht hervor, dass das Paratoluidin sich mit dem Paranitrobenzaldehyd zu einem Derivat des Triphenylmethans condensiren lässt — und zwar entstehen entschieden zwei isomere Verbindungen (α - und β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan), je nachdem die Condensation mit warmer Salzsäure²⁾ oder mit kalter concentrirter Schwefelsäure³⁾ hervor gebracht wird.

Ich habe nun die Einwirkung auch des Metanitrobenzaldehyds auf das Paratoluidin und ferner die Einwirkung des Metanitro- und Paranitrobenzaldehyds auf noch andere Basen der Parareihe, auf das *p*-Amidoisobutylbenzol und asym. Xylidin, untersucht.

Wie sich herausstellte, gehen die Condensationsprocesse durch concentrirte Schwefelsäure vollständiger vor sich als durch Salzsäure und sie sind weit weniger von unerfreulichen anderen Reactionen begleitet.

Diese Umstände veranlassten mich, einlässlichere Versuche mit der Salzsäure auf ein Gemisch von *m*-Nitrobittermandelöl und *p*-Toluidin zu beschränken.

Zunächst gedenke ich jedoch zweier noch nachträglich bereiteter Derivate des β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethans.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3302.

²⁾ Verfahren Mazzara's; diese Berichte XVIII, R. 334.

³⁾ Verfahren Tschacher's; diese Berichte XIX, 2463 und XXI, 188; ferner F. Stolz; diese Berichte XX, R. 615.

Diacetylrtes β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan,
 $(C_6H_4NO_2)CH(C_7H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5O)_2$.

Der Versuch, diese Verbindung mit Acetylchlorid darzustellen, brachte ein ziemlich unerquickliches harziges Product. Bessere Dienste leistete das Essigsäureanhydrid.

Die Base und mässig überschüssiges Anhydrid wurden 1 bis 2 Stunden bis zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten verwandelte sich die braune Lösung in eine gelbbraune zähe Masse. Diese, nach einander mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gewaschen, ging in einen krystallinischen Körper über, welcher aus verdünntem warmem Alkohol in lichtgelben Krystallkörnern anschoss und nach erneuter Krystallisation constant bei 136° schmolz.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{25}H_{25}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	69.60	70.09 pCt.
Wasserstoff	5.80	5.77 »

Die Diacetylverbindung löst sich nicht in Wasser, schon in der Kälte ausgiebig in Alkohol und Aether.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_7H_6 \cdot NHC_7H_5O)_2$.

Behufs Erlangung dieses Derivats wurde die Nitrodiamidobase mit nur schwach überschüssigem Benzoësäureanhydrid (Säurechlorid nicht zu empfehlen) einige Zeit auf 120 bis 130° erhitzt.

Das ölige Reactionsproduct bildete nach dem Erkalten eine untermischt halbweiche und feste, in letzteren Theilen krystallinische Masse. Nicht verändertes Benzoësäureanhydrid wie üblich zu entfernen.

Die zurückgebliebene benzoylrte Verbindung krystallisirte aus verdünntem warmen Alkohol in glimmerartig vereinigten, schwach gelblichen Nadelchen, welche nach paarimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 152° hatten.

Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle:

	Ber. für $C_{35}H_{29}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	75.67	75.54 pCt.
Wasserstoff	5.22	5.34 »

Das normal benzoylrte Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan wird von Alkohol und Aether in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht gelöst.

β -Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan,
 $(C_6H_4NO_2)CH(C_7H_6 \cdot NH_2)_2$.

Bei der Darstellung dieser Base verfuhr ich in der Hauptsache wie s. Z. bei derjenigen des isomeren β -Paranitrophenyldiparaamido-

tolylmethans¹⁾, nur dass an Stelle des *p*-Nitrobittermandelöls der entsprechende Metanitrokörper und nicht freies *p*-Toluidin, sondern von vorneherein dessen Schwefelsäureverbindung genommen wurden. Zur innigen Mischung des Metanitrobenzaldehyds mit überschüssigem schwefelsaurem *p*-Toluidin (die 4- bis 5fache Gewichtsmenge Base im Salz) wurde bis zur Bildung eines beweglichen, nur schwer durchschüttelbaren Breis concentrirte Schwefelsäure gesetzt. Temperaturerhöhung nur gering, während bei angewandter freier Base nachtheilige, starke Erhitzung eintritt. Gleich auf den Zusatz der Schwefelsäure färbt sich die Nitroaldehyd-Sulfatmischung durch und durch gelb und behält diese Farbe unverändert bei. Mehr Säure als vorhin mitgetheilt zu nehmen, empfiehlt sich nicht, weil der Aldehyd sich leichter aufschwimmend ausscheidet und durch viel öfteres Durchschütteln wieder vertheilt werden muss. Im Brei entstandene Klumpen sind sorgfältig zu zerdrücken.

Nach drei bis vier Tagen ist der meiste Nitrobenzaldehyd verschwunden. Die Reaktionsmasse wird dann mit vielem Wasser versetzt und erhitzt, worauf man den ausgeschiedenen unveränderten Aldehyd abfiltrirt, das Filtrat alkalisch macht und es von überschüssigem *p*-Toluidin durch Wasserdampfdestillation befreit.

Unflüchtig ist ein schwach brauner, öliger Körper, welcher beim Erkalten rasch völlig krystallinisch erstarrt. Derselbe krystallisirt aus heissem, starkem Alkohol in dicken, festen, nadeligen Gebilden von gelblicher Farbe. Wiederholte Versuche ihn durch öfteres Umkrystallisiren mit Thierkohle weiss zu erhalten, hatten keinen Erfolg. Immerhin besitzt der reine Körper eine weit hellere Farbe als das β -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan.

Seine Analyse stimmt auf die erwartete isomere Base, also das β -Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan.

	Ber. für $C_{21} H_{21} N_3 O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	72.62	72.62 pCt.
Wasserstoff	6.05	6.12 »

Die β -Metanitrodiparaamidobase krystallisirt in Nadeln; mitunter entstehen auch, und zwar besonders in verdünnten alkoholischen Lösungen, anscheinend Blättchen, welche aber, wie näheres Zusehen lehrt, durch aneinander gelegte Nadeln gebildet sind. — Schmelzpunkt der reinen Verbindung 85 bis 86°. Stark erhitzt, stösst sie etwas Paratoluidin aus und verkohlt gänzlich.

Die Nitrodiamidobase löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht schon in kaltem Aether oder Benzol, sehr leicht in Chloroform, aber spärlich selbst bei Siedehitze in

¹⁾ Diese Berichte XX, 3304.

Petroläther. Ausbeute an Metanitrodiparaamidotolylmethan, wenn mit etwas grösseren Mengen gearbeitet wurde, nicht unbefriedigend. Ich erhielt z. B. auf 40 g Metanitrobenzaldehyd bei viel überschüssigem Paratoluidin 56 g Rohbase, das sind circa 60 pCt. des theoretischen Betrages.

Salzsaures Salz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot 2HCl$.

Die Nitrodiamidobase wird von wässriger Salzsäure allein auch beim Erwärmen nur sehr langsam, aber nach der Zugabe von etwas Alkohol unschwer aufgenommen. Sie schießt aus der ziemlich concentrirten Lösung in voluminösen gelblichen Nadelchen allmählich an.

Untersucht exsiccatorrockene Substanz:

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor 16.90	16.86 pCt.

Die Salzsäureverbindung ist in Aether fast nicht, in kaltem Alkohol spärlich, in heissem ausgiebig löslich. Beim Erhitzen mit Wasser scheidet sich freie Base aus, welche wie hier, so auch in anderen Fällen mittelst Aether extrahirt und dann einlässlicher als solche erkannt wurde.

Platindoppelsalz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Giesst man die heisse concentrirte salzsaure Lösung der Base in überschüssige concentrirte wässrige Platinchloridlösung, so scheiden sich gleich gelbe, voluminöse Nadeln aus.

Metallgehalt des exsiccatorrockenen Niederschlages:

Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin 25.76	25.84 pCt.

Das Doppelsalz ist in Alkohol schwer und in Aether nicht löslich. Mit heissem Wasser zersetzt es sich.

Acetylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2) CH (C_7H_6 \cdot NH \cdot C_2H_3O)_2$.

Das β -Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan wird auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid erwärmt und das überschüssige Anhydrid dann wie üblich entfernt. Es bleibt ein gelber, krystallinischer Körper zurück. Man krystallisirt diesen aus wässrigem Alkohol einige male um und erhält so dicht vereinigte, schwach gelbe Nadelchen vom constanten Schmelzpunkt 103 bis 104°.

Analysenergebniss nach Voraussetzung:

Ber. für $C_{25}H_{25}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff 69.60	69.42 pCt.
Wasserstoff 5.80	5.90 »

Das Diacetylderivat ist in kaltem Alkohol und Benzol ziemlich spärlich, in den beiden warmen Flüssigkeiten und in Aether leicht löslich.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2) CH (C_7H_6 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Dargestellt aus der Nitrodiamidobase und Benzoësäureanhydrid bei 140° . Gelbe krystallinische Reaktionsmasse. Sie wurde, nach der Behandlung mit Sodalösung, aus verdünntem Weingeist reinkrystallisirt. Büschelig gruppirte, gelbliche Nadeln. Schmelzpunkt constant 146° .

Kohlenstoff-Wasserstoffgehalt des bei 100° getrockneten Präparates:

	Ber. für $C_{35}H_{29}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	75.67	75.45 pCt.
Wasserstoff	5.23	5.35 »

Die Benzoylverbindung wird von Alkohol in der Kälte reichlich, beim Erwärmen leicht aufgenommen. In Aether ist sie weniger löslich als in Alkohol.

Reductionsproduct des Metanitrophenyldiparaamidotolylmethans.

Die unter Zusatz von wenig Alkohol in concentrirter Salzsäure gelöste Base färbte sich beim gelinden Erwärmen mit Zinnsalz dunkelroth.

Ich habe schliesslich die meiste überschüssige Säure durch Abdampfen entfernt, den Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff alles Zinn gefällt. Das stark eingeengte farblose Filtrat schied weisse Blättchen aus, welche aus wenig warmem Wasser nochmals umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

Ihr Gehalt an Chlor stimmte auf denjenigen des erwarteten salzsauren Metaamidophenyldi-*p*-amidotolylmethans, $C_{21}H_{23}N_3 \cdot 3 HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	24.97	25.42 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich auch in kaltem Wasser und in Weingeist reichlich, aber nicht in Aether. Zur wässrigen Lösung gesetzte concentrirte Salzsäure brachte keine Fällung.

Ausbeute an reiner Salzsäureverbindung wenig befriedigend.

Vermischt man das in Wasser aufgenommene Salz mit Lauge, so krystallisiren weisse Blättchen aus, wohl sicher die Base. Sie löst sich etwas in Wasser, reichlich in Weingeist und Aether, besitzt übrigens nicht erquickliche Eigenschaften und verschmiert leicht, weshalb — zumal bei der geringen Ausbeute an salzsaurem Salz — auf nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Dagegen habe ich noch das

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{23}N_3)_2 \cdot 3 H_2 Pt Cl_6$, dargestellt.

Vereinigte concentrirte Lösung des salzsauren Triamidophenylditolylmethans und von Platinchlorid schieden kleine reingelbe Blättchen aus.

Metallgehalt der bei 100° getrockneten Verbindung:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	31.39	31.87 pCt.

Das Doppelsalz ist in Aether nicht, in heissem Alkohol nur wenig löslich. Viel kochendes Wasser wirkt zersetzend.

α-Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan.

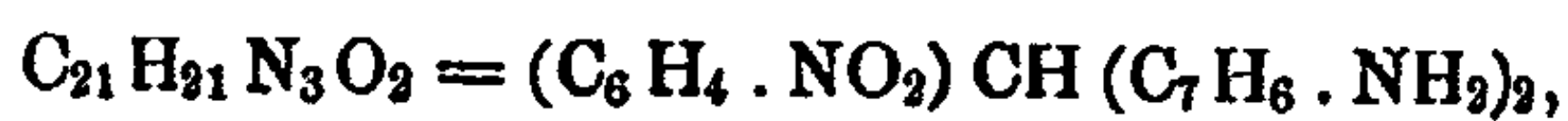
Metanitrobenzaldehyd lässt sich durch concentrirte Salzsäure ebenso mit dem *p*-Toluidin condensiren wie der *p*-Nitrobenzaldehyd (s. l. c.). Ich operirte in der Hauptsache wie früher, nach Mazzara.

Das Reactionsproduct aus dem Metanitrobenzaldehyd, *p*-Toluidin und weingeistiger Salzsäure bildete gleichfalls eine gelatineartige Masse. Diese ist in Wasser vertheilt und von unverändertem Toluidin durch Destillation mit Natronlauge befreit worden. Als Rückstand blieb eine dunkle, in der Kälte harzartige Substanz. Sie löste sich in verdünnter warmer Schwefelsäure, unter Ausscheidung von noch unverändertem Nitrobenzaldehyd. Wasser fällt aus dem Filtrat davon zuerst einen braunen harzähnlichen Körper, dann kamen gelbe Flocken. Nach sehr reichlichem Wasserzusatz entstand durch überschüssige Lauge bloß noch ein geringer Niederschlag.

Krystallisationsversuche mit den Flocken sind nicht gut gelungen. Nur allein die freiwillig abdunstende Lösung in Benzol lieferte in einer dickölgigen bis zähen Ausscheidung auch einige gelbe Krystallkörner. Sie liessen sich von anhängender zäher Substanz durch Benzol befreien, waren aber in diesem und (vom Petroläther abgesehen) in den anderen üblichen Solventien gleichfalls reichlich löslich. Schmelzpunkt der Krystallkörner 125—128°, d. i. um 30° über demjenigen des Condensationsproductes aus Metanitrobittermandelöl und *p*-Toluidin durch concentrirte Schwefelsäure.

Versuche des Umkrystallisirens ergaben zwar einige Körner, aber in der Hauptsache doch wieder zähe unerquickliche Substanz.

Mit krystallinischem, exsiccatorgetrocknetem Präparat ausgeführte Analysen liessen auf vorhandenes Krystallbenzol schliessen. Dagegen lieferte die Verbrennung der bei 120—130° getrockneten Verbindung auf die erwartete Formel:



wenigstens annähernd stimmende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.62	73.55 pCt.
Wasserstoff	6.05	6.69 »

Wie das früher beschriebene α -Paranitrophenyldiparaamidotolylmethan ist auch die isomere α -Metanitrodiparaamidoverbindung eine nur sehr schwache Base. Ihre Salze werden durch Wasser leicht zersetzt. Krystallisirte Salze liessen sich nicht erhalten.

An der Isomerie der Condensationsproducte aus Metanitrobittermandelöl und *p*-Toluidin einmal durch Schwefelsäure und dann durch Salzsäure kann kein Zweifel sein.

p-Nitrophenyldiparaamidophenisobutylmethan,
(C₆H₄.NO₂) CH [C₆H₃(C₄H₉) NH₂]₂.

p-Nitrobittermandelöl und schwefelsaures *p*-Amidoisobutylbenzol (starker Ueberschuss) wurden durch concentrirte Schwefelsäure in üblicher Weise condensirt.

Die neue, vom überschüssigen Amidoisobutylbenzol und Nitrobittermandelöl befreite, aber sonst rohe Base, ein brauner, fester, krystallinischer Körper, krystallisirte aus warmem Alkohol in seidenglänzenden, gelben Nadeln, welche ihre Farbe beim wiederholten Umkrystallisiren, unter Zusatz von Thierkohle, nicht änderten. Schmelzpunkt schliesslich constant 125—126°.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Präparats stimmte auf die erwartete Formel: C₂₇H₃₃N₃O₂.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	75.16	75.11 pCt.
Wasserstoff	7.66	7.84 »

Das *p*-Nitrophenyldiparaamidophenisobutylmethan löst sich wenig in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, in Chloroform und Benzol.

Ausbeute an isobutylierter Base nicht besonders zufriedenstellend. Ich erhielt auf je 8 g *p*-Nitrobenzaldehyd mit überschüssigem Amidoisobutylbenzol 6½—7 g Rohbase, d. s. etwa 35 pCt. der möglichen Menge. — Die Rohbase lässt sich übrigens ohne grosse Einbusse reinigen.

Salzsaures Salz, C₂₇H₃₃N₃O₂ . 2 HCl.

Schiesst aus einer concentrirten Lösung des Nitrodiamins in warmer weingeistiger Salzsäure an in hellgelben Blättchen. Sie werden von warmem Weingeist reichlich, von kaltem wenig, von Aether nicht gelöst. Durch überschüssiges Wasser erfolgt Zersetzung.

Exsiccatorrockene Substanz:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Chlor	14.08	13.83 pCt.

Platindoppelsalz, $C_{27}H_{33}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Dargestellt aus der isobutylirten Base in warmer salzsaurer Lösung mit Platinchlorid. Beim Erkalten krystallisirt das Doppelsalz in rein gelben Blättchen.

Löst sich nicht in Aether, ausgiebig in kochendem Weingeist. Kochendes Wasser scheidet freie Base aus.

Schwefelsäuretrockene Substanz:

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	23.18	22.99 pCt.

Acetylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_{10}H_{12} \cdot NHC_2H_5O)_2$.

Darstellungsverfahren, wie bei früher besprochenen solchen Verbindungen. Man erhält nach Beseitigung des überschüssigen Essigsäureanhydrids eine gelbe krystallinische Masse.

Sie krystallisirt aus heissem Weingeist in untereinander zusammenhängenden gelben Körnern, welche nach erneuter Krystallisation bei constant 114° schmelzen.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C_{31}H_{37}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	72.23	72.00 pCt.
Wasserstoff	7.18	7.18 »

Die diacetylirte Base löst sich in Benzol leicht, ebenso in warmem Alkohol oder Aether, in den beiden kalten Flüssigkeiten wenig.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_{10}H_{12} \cdot NHC_7H_5O)_2$.

Bereitet nach üblichen Verfahren. — Krystallisirt aus nicht zu sehr verdünntem Alkohol in langen, gelblichen Nadeln. Schmelzpunkt constant $125-126^\circ$. Löslichkeit gross in Aether, Benzol, Chloroform, desgleichen in kochendem Alkohol.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{44}H_{43}N_3O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	77.00	76.75 pCt.
Wasserstoff	6.41	6.40 »

Metanitrophenyldiparaamidophenisobutylmethan,
 $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_6H_3[C_4H_9]NH_2)_2$.

Ausgangssubstanzen *m*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Amidoisobutylbenzol. Zur Condensation benutzt concentrirte Schwefelsäure.

Die von unveränderten Ingredientien befreite noch rohe Nitrodiamidobase, welche leicht verharzt, wird zweckmässig mittelst Aether isolirt und bildet dann einen dunklen, krystallinischen Körper. Man erhält ihn aus warmem Alkohol in glimmerartig zusammengelagerten

hellgelben Blättchen vom Schmp. 64—65°. — Löslichkeitsverhältnisse ähnlich denen des *p*-Nitrophenyldiparaamidophenisobutylmethans.

Untersucht exsiccatorgetrocknete Substanz:

	Ber. für $C_{27}H_{33}N_3O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	75.17	75.00 pCt.
Wasserstoff	7.65	7.67 »

Ausbeute etwas geringer als diejenige an der isomeren Paranitrodiamidobase.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_{10}H_{12} \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Bereitet mittelst Benzoësäureanhydrid. — Krystallisirt aus heissem, wässrigem Alkohol in gelblichen Blättchen. Sie schmelzen bei 113—114°. Lösen sich in kaltem Alkohol spärlich, in heissem leicht.

Analysenergebniss:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	77.00	76.85 pCt.
Wasserstoff	6.41	6.60 »

Paranitrophenyldiamidometaxylylmethan,
 $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_8H_8 \cdot NH_2)_2$.

Auf 10 g Paranitrobenzaldehyd wurden 10 g asymmetrisches Metaxylylidin ($CH_2 : CH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) genommen. Condensation durch concentrirte Schwefelsäure und Verarbeitung der Reaktionsmasse wie üblich.

Die rohe Base, eine braune feste Substanz, wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in hellgelben, glänzenden, haarfeinen Nadeln erhalten, welche sich auch durch Thierkohle nicht entfärben liessen. Schmp. 89—90°.

Analysenergebniss der obigen Formel entsprechend:

	Ber. für $C_{23}H_{25}N_3O_2$	Gefunden
Kohlenstoff	73.60	73.45 pCt.
Wasserstoff	6.66	6.34 »

Das Paranitrophenyldiamidoxalylylmethan ist in kaltem Weingeist sehr wenig, in heissem aber reichlich löslich, desgleichen in kaltem Aether; in warmem Aether, in Benzol oder Chloroform löst es sich leicht.

Ausbeute an roher Phenylxylylbase auf Eingangs bezeichnete Ingredienzmengen circa 8 g, d. s. 33 pCt. der theoretischen Menge. Reinigung gelingt auch hier leicht.

Salzsaures Salz, $C_{23}H_{25}N_3O_2 \cdot 2HCl$.

Krystallisirt aus weingeisthaltiger, warmer, concentrirter Salzsäure in schwach gelblichen, flachen Nadeln. Wird von kaltem Weingeist wenig, von heissem reichlich gelöst. Wasser macht Base frei.

Exsiccatorrockene Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	15.84	15.57 pCt.

Platindoppelsalz, $C_{23}H_{25}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Scheidet sich aus einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchlorid in gelben Krusten aus, die aus kleinen Krystallkörnern bestehen.

Löslichkeit in kaltem Weingeist gering, in heissem beträchtlich, in Aether so zu sagen Null. Kochendes Wasser wirkt zersetzend.

Exsiccatorrockenes Doppelsalz:

	Berechnet	Gefunden
Platin	24.84	24.79 pCt.

Acetylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_8H_8 \cdot NH \cdot C_2H_5O)_2$.

Dargestellt mit Essigsäureanhydrid.

Wird aus der Lösung in Aether oder in verdünntem warmem Alkohol in kleinen, hellgelben, krystallinischen Körnern erhalten. Schmilzt bei 88° . Löst sich spärlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und in Aether weniger als in Alkohol.

Elementaranalyse:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	70.58	70.52 pCt.
Wasserstoff	6.32	6.68 >

Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_8H_8 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Benzoësäureanhydrid angewandt.

Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Weingeist in voluminösen, seideglänzenden, schwach gelblichen Nadeln. Schmelzpunkt $191-192^\circ$. Löslichkeit ähnlich derjenigen des Acetylderivats.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	76.16	75.90 pCt.
Wasserstoff	5.66	5.82 >

Metanitrophenyldi-amidometaxylymethan,
 $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_8H_8 \cdot NH_2)_2$.

Reactionsingredientien: Metanitrobenzaldehyd, schwefelsaures asymmetrisches Metaxylydin und concentrirte Schwefelsäure.

Die Metanitrodiamidobase schießt aus Weingeist in feinen Blättchen an, welche nach paarimaligem Umkrystallisiren, unter Zugabe von Thierkohle, noch eine schwach graugelbliche, anscheinend nicht weiter veränderliche Farbe zeigten. Schmp. constant $91-92^\circ$. Löslichkeitsverhältnisse ganz ähnlich denen des Paranitrophenyldiamidoxylmethans.

Analyse obiger Formel entsprechend:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	73.60	73.33 pCt.
Wasserstoff	6.66	6.63 »

Ausbeute an Nitrodiamidobase ungefähr 35 pCt. der Theorie.

Untersucht wurden das salzsaure Salz der obigen Base, ihr Platindoppelsalz, das Acetyl- und Benzoylderivat. Darstellungsverfahren übereinstimmend mit demjenigen für die isomeren Verbindungen des Paranitrophenyldi-amidometaxylylmethans. Auch erinnern die isomeren Körper vielfach an einander, so in den Löslichkeitsverhältnissen. Das salzsaure und Platindoppelsalz der Metanitrodiamidobase zersetzen sich gleichfalls beim Kochen mit Wasser.

Salzsaures Salz, $C_{23}H_{25}N_3O_2 \cdot 2HCl$.

Krystallisirt aus weingeisthaltiger Salzsäure in schwach gelblichen Blättchen.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	15.84	15.60 pCt.

Platindoppelsalz, $C_{23}H_{25}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$.

Wird in Form eines graugelben, krystallinischen Niederschlages erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Platin	24.84	24.51 pCt.

Acetylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5O)_2$.

Scheidet sich aus Aether ab in kleinen, hellgrauen Nadeln, welche bei 131—132° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	70.58	70.45 pCt.
Wasserstoff	6.32	6.23 »

Benzoylverbindung, $(C_6H_4 \cdot NO_2)CH(C_6H_5 \cdot NH \cdot C_7H_5O)_2$.

Bildet, aus warmem, verdünntem Alkohol krystallisirt, voluminöse gelbliche Nadeln. Sie schmelzen bei 185—186°.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.16	76.13 pCt.
Wasserstoff	5.66	5.91 »

Constitutionsverhältnisse.

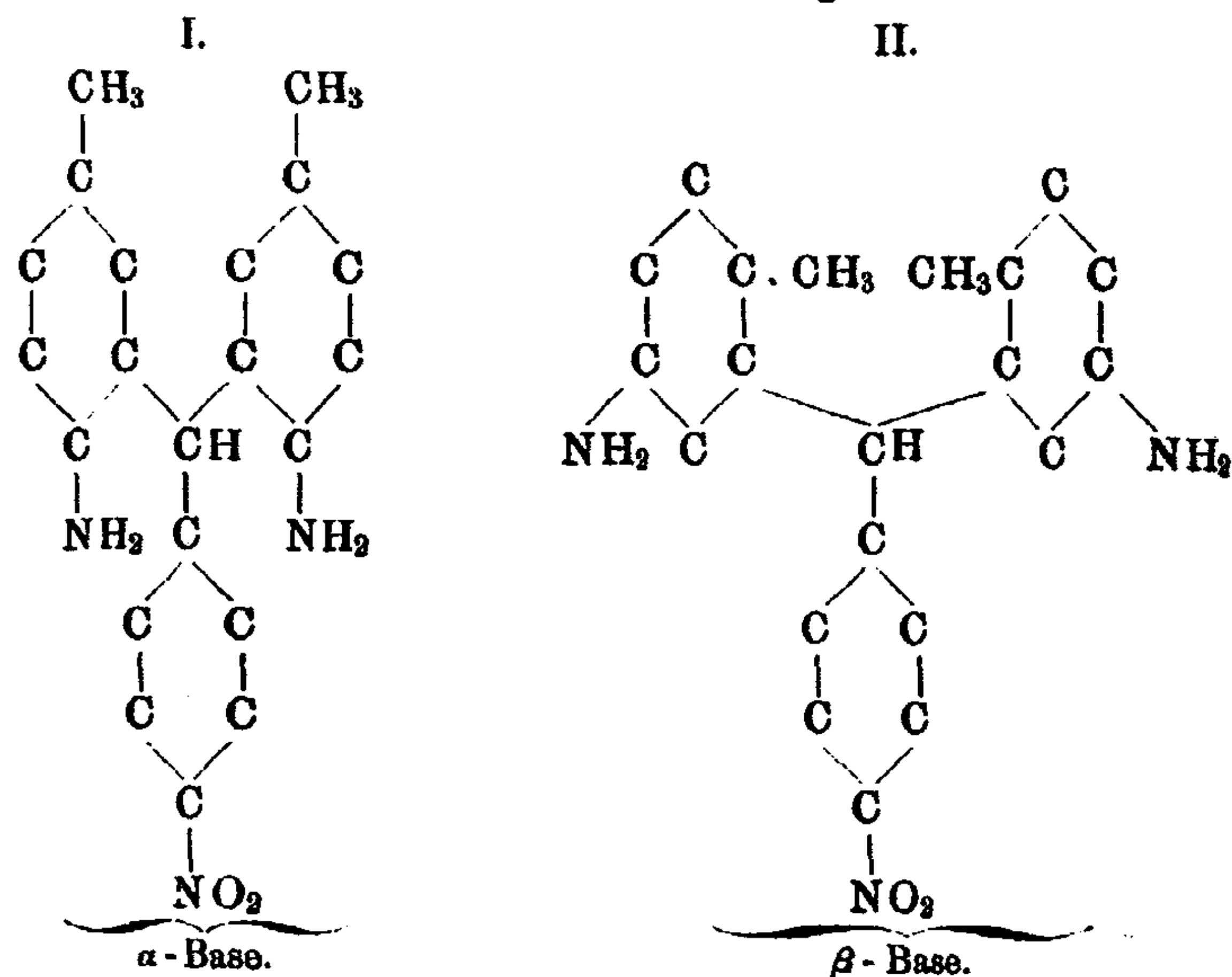
Bekanntlich entstehen bei der Condensation des Paranitrobenzaldehyds mit Paratoluidin:

1. durch concentrirte Salzsäure,
2. durch concentrirte Schwefelsäure isomere Derivate des Triphenylmethans,
 1. das α - und
 2. das β -Paranitrophenyldi-paraamidotolylmethan.

Nach den Versuchen von Ullmann über die Constitution des Phenylidiparaamidotolylmethans, welches er aus Benzaldehyd und Paratoluidin mit Salzsäure dargestellt hat, erscheint als sehr wahrscheinlich, dass das verknüpfende Kohlenstoffatom (Methankohlenstoff) im Molekül des Diamins sich zu beiden Amidgruppen in Ortholage befindet.

Hiernach wird dem nach gleicher Methode bereiteten α -Paranitrophenylidiparaamidotolylmethan wohl auch dieselbe Constitution zukommen, und bleibt für den Methankohlenstoff der isomeren β -Parabase nur die Metalage zu den Amidgruppen übrig.

Dieser Auffassungsweise entsprechen folgende Formeln:



Ohne Zweifel gilt das vorhin über die Strukturverhältnisse der isomeren Paranitrodiamidobasen Gesagte auch für die unter Benutzung von Metanitrobittermandelöl (an Stelle des Paranitrobittermandelöls) sonst übereinstimmend dargestellten Verbindungen: α -Metanitro- und β -Metanitrophenylidiparaamidotolylmethan.

Noch kommt hier in Betracht, dass die Metaderivate sich im Durchschnitt ganz nach Art der Normalkörper verhalten, was im gegebenen Fall um so mehr dafür spricht, dass sich der Metanitrobenzaldehyd mit dem Paratoluidin durch concentrirte Salzsäure nicht anders condensirt haben wird als der Benzaldehyd selbst.

Das β -Paranitro- und β -Metanitrophenylidiparaamidotolylmethan sind jedenfalls relativ stärkere Basen als die entsprechenden α -Verbindungen, übrigens im Einklang mit Erfahrungen, wonach negative Substituenten (hier das relativ negative Kohlenstoffatom) die Natur aromatischer Basen in der Metastellung zum Amid am wenigsten beeinflussen.

Den aus dem Paraamidoisobutylbenzol und asymmetrischen Metaxylidin mit Nitrobenzaldehyden durch concentrirte Schwefelsäure erhaltenen Nitrodiamidbasen müssen selbstverständlich Structurformeln zukommen, welche sich derjenigen des Paranitrophenyldiparaamidotolylmethans oben sub II anschliessen.

Die überschüssige concentrirte Schwefelsäure beeinflusst aromatische Amine bei ihrer Condensation mit Nitrobenzaldehyden, wie es scheint, nicht anders als beim Nitrirungsprocess; in beiden Fällen entstehen Verbindungen der Metareihe, d. s. die unter gegebenen Umständen möglichst starken Basen.

Ich habe in variirter Weise versucht, Ullmann's Phenyldiparaamidotolylmethan durch vorsichtige Nitrirung in mein Paranitro- resp. Metanitrophenyldiparaamidotolylmethan überzuführen, um so einen bestätigenden Aufschluss über die Constitution der Nitrodiamidbasen zu erhalten. Die Untersuchung führte nicht zum Ziel. Und ebenso wenig ist der Nachweis gelungen, dass bei energischer Nitrirung der Ullmann'schen Base und des Paranitrophenyldiparaamidotolylmethans (als Acetylderivate) ein und dieselbe Verbindung gebildet wird. Es entstanden gelbe amorphe Körper, die sich nicht genügend charakterisiren liessen.

Spaltungsversuche endlich am Paranitrophenyldi-paraamidotolylmethan, gleichfalls zweckbezüglich der Constitutionsverhältnisse, ergaben, dass es sich beim längeren Erhitzen mit verdünnter (10 bis 20 procentiger) Schwefelsäure auf 130–140° zersetzt, unter reichlicher Bildung von Paratoluidin. Daneben entstand eine schwach gelbe amorphe, indifferente Substanz, deren genügende Reinigung noch erzielt werden muss.

Die Darstellung einer mit der Ullmann'schen Verbindung isomeren Base aus Paratoluidin und Bittermandelöl durch concentrirte Schwefelsäure hat gleichfalls nicht ausreichen glücken wollen. Reaction relativ gering. Gebildet ein harziger, wenig erquicklicher Körper.

Meine Versuche zeigen, dass das Metanitro- und Paranitrobittermandelöl sich wie mit dem Paratoluidin und so auch mit anderen Basen der Parareihe, dem Paraamidoisobutylbenzol und dem asymmetrischen Metaxylidin, condensiren lassen.

Die Condensation durch concentrirte Schwefelsäure geht verhältnissmässig leicht vor sich. Es entstehen die Nitrodiamidoderivate alkylirter Triphenylmethane.

In Folge des Schlusses vom Semester, habe ich es unterlassen müssen, meine Versuche auf Paraverbindungen auch anderer Körperklassen auszudehnen.

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

590. R. Nietzki und Zd. Lerch: Ueber Orthonitranilinsulfosäure und einige daraus dargestellte Verbindungen.

(Eingegangen am 12. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Th. Benckiser¹⁾ gezeigt hat, lässt sich, einerseits durch Acetyliren der Sulfanilsäure, andererseits durch Sulfoniren des Acetanilids eine Parasulfosäure des letzteren Körpers erhalten, welche durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure leicht in Orthonitranilinparasulfosäure übergeführt werden kann. Letztere Säure, welche wohl mit derjenigen identisch sein dürfte, welche Goslich²⁾ durch Behandeln von Bromnitrobenzolsulfosäure mit alkoholischem Ammoniak erhielt, ist bis jetzt nur in Form ihrer Salze bekannt, und diese überhaupt nur flüchtig untersucht worden. Wir haben deshalb, anknüpfend an die frühere Arbeit, das Studium der Substanz sowie ihrer Reductionsproducte wieder aufgenommen.

Für die Darstellung der Nitranilinsulfosäure wurden die früher (l. c.) angegebenen Bedingungen etwas abgeändert. 1 Theil Acetanilid wurde mit 3 Theilen rauchender Schwefelsäure von 18—20 pCt. Anhydridgehalt bis zur völligen Alkalilöslichkeit auf dem Wasserbade behandelt, alsdann wurden noch 2 Theile gewöhnlicher Schwefelsäure hinzugegeben und allmählich die berechnete Salpetersäuremenge, welche vorher mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt war, eingetropt. Während letzterer Operation wurde das Product mittelst einer Kältemischung stets auf dem Nullpunkt, oder doch nur wenig darüber, gehalten. Giesst man die Masse auf wenig Eis, so erstarrt, beim Einhalten obiger Bedingungen und bei Anwendung eines völlig reinen Acetanilids, die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben Nadeln. Es zeigte sich, dass die Acetylgruppe schon durch das blosse Mischen mit Wasser vollständig abgespalten wurde. Die durch Absaugen gewonnene freie Sulfosäure ist äusserst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, in verdünnter Schwefelsäure und concentrirter Salzsäure. Sie konnte durch Einleiten von Salzsäuregas der wässrigen Lösung abgeschieden und dadurch von anhaftender Schwefelsäure befreit werden.

Bei 100° getrocknet, ergab sie folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	33.02	33.20	—	—	pCt.
H	2.74	2.94	—	—	»
N	12.84	—	13.05	—	»
S	14.67	—	—	14.59	»

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 294.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 180, 102.

Mit Kalilauge liefert sie das früher beschriebene Kaliumsalz. Kocht man jedoch längere Zeit mit überschüssiger Kalilauge, so entweicht Ammoniak und es entsteht das Kaliumsalz einer neuen Säure. Die Analyse dieses Salzes bestätigte die Vermuthung, dass hier die Amidogruppe durch ein Hydroxyl ersetzt worden und eine Nitrophenolsulfosäure entstanden war.

Ber. für $C_6H_3(OK)SO_3K \cdot NO_2$	Gefunden		pCt.
	I.	II.	
N 4.94	5.27	—	»
K 26.44	—	26.61	

Ein directer Vergleich der betreffenden Kaliumsalze hat gezeigt, dass diese Säure mit der von Kolbe und Gauhe¹⁾ durch Nitriren der Paraphenolsulfosäure erhaltenen Nitrophenolsulfosäure identisch ist.

Versetzt man eine wässrige Lösung der *o*-Nitranilinsulfosäure mit Salzsäure und Natriumnitrit, so scheiden sich nach kurzem Stehen feine hellgelbe Nadeln einer Nitrodiazobenzolsulfosäure aus. Diese Substanz ist in Wasser sehr wenig löslich, im trocknen Zustande erhitzt verpufft sie ziemlich heftig und besitzt über Schwefelsäure

getrocknet, die Zusammensetzung: $C_6H_3NO_2 \begin{matrix} \diagup N=N \\ \diagdown SO_3 \end{matrix}$.

Berechnet	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 31.44	31.63	—	—	»
H 1.31	1.72	—	—	
N 18.34	—	18.77	—	»
S 13.97	—	—	14.09	

Bei der Reduction mittelst Zinnchlorürs liefert diese Nitrodiazobenzolsulfosäure die unten beschriebenen Hydrazine, mit Naphtol und anderen Phenolen condensirt sie sich zu Azofarbstoffen, deren Nuance von den aus Diazobenzolsulfosäure dargestellten nur wenig abweicht.

Erwärmt man die Orthonitranilinsulfosäure mit Zinnchlorür und Salzsäure, so wird eine Orthophenylendiaminsulfosäure gebildet, deren zinnfreies Chlorhydrat sich in Gestalt feiner, farbloser, schwer löslicher Nadeln abscheidet. Dieses Salz ist sehr zersetzlich und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man schliesslich die chlorfreie Sulfosäure.

Dieselbe nimmt an der Luft leicht eine grünlich-blaue Färbung an. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt, dabei entsteht jedoch nicht die für das Orthophenylendiamin charakteristische Krystallausscheidung.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 147, 76.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure bestätigte die Formel:



	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	38.29	38.47	—	—	
H	4.25	4.47	—	—	›
N	14.89	—	15.19	—	›
S	17.02	—	—	17.47	›

Mit Orthochinonen, wie mit Krokonsäure und Rhodizonsäure, entstehen Azine, von welchen das aus letzterer Säure Erhaltene schon früher von Nietzki und A. Schmidt¹⁾ beschrieben wurde. Das Krokonsäureazin bildet schöne grünlänzende Nadelchen.

Mit Alkalimetallen bildet die Sulfosäure Salze, von denen das Natriumsalz 1 Molekül Krystallwasser enthält, welches bei 100° entweicht.

Es sind bereits zwei Sulfosäuren des Orthophenylendiamins bekannt. Die eine erhielt Sachse²⁾ durch Reduction von *o*-Dinitrobenzolsulfosäure. Nach den Angaben dieses Chemikers bildet dieselbe ein Zinn-doppelsalz, und scheint überhaupt einen mehr basischen als sauren Charakter zu besitzen. Sie ist demnach wohl nicht identisch mit unserer Säure, deren Eigenschaften sich viel eher mit der von Post und Hartung³⁾ dargestellten isomeren Sulfosäure in Einklang bringen lassen.

Letztere wurde sowohl durch direktes Sulfoniren von *o*-Phenylendiamin, als auch von *o*-Nitranilin, und Reduction der in letzterem Fall entstehenden Nitrosulfosäure dargestellt.

Nitro- und Amidohydrazinsulfosäuren.

Trägt man die oben beschriebene Orthonitrodiazobenzolsulfosäure in gut gekühlte, stark saure Zinnchlorürlösung ein, so löst sie sich unter schwacher Stickstoffentwicklung und nach kurzer Zeit scheiden sich kleine, hellgelbe Nadeln des entsprechenden Hydrazins aus.

Durch wiederholtes Auflösen in Natriumcarbonatlösung und Ausfällen mit Salzsäure erhält man diesen Körper rein.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	30.90	30.97	—	—	
H	3.00	3.25	—	—	›
N	18.02	—	18.40	—	›
S	13.73	—	—	13.98	›

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1227.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 188, 148.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 205, 96.

Die *o*-Nitrophenylhydrazin-*p*-sulfosäure ist schwerer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, wird jedoch durch anhaltendes Kochen zersetzt. In freien und kohlen-sauren Alkalien löst sie sich mit gelbrother Farbe.

Mit Dioxyweinsäure liefert sie einen Tartrazinfarbstoff, welcher sich von dem gewöhnlichen Tartrazin durch eine rothstichigere Nuance unterscheidet.

Durch Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung und überschüssigem Zinn wird die Nitrohydrazinsulfosäure in die entsprechende Amido-
verbindung verwandelt.

Die Amidohydrazinsulfosäure scheidet sich aus der Flüssigkeit in Form ihres einsäurigen Chlorhydrates aus. Letzteres bildet in Wasser leicht lösliche, in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Blättchen.

Nach dem Trocknen über Schwefelsäure lieferte es die für die Formel: $C_8 H_8 \cdot HSO_3 NH_2 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + H_2 O$ berechneten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	27.96	27.80	—	—	
H	4.66	4.92	—	—	»
N	16.31	—	16.38	—	»
Cl	13.78	—	—	13.70	»

Bemerkenswerth ist, dass die Amidophenylhydrazinsulfosäure mit Dioxyweinsäure keinen Tartrazinfarbstoff liefert.

Basel. Universitätslaboratorium.

501. G. Lunge: Zur Theorie des Bleikammerprocesses.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Unter obigem Titel hatte ich in diesen Berichten (XXI, 67 ff.) eine längere Abhandlung veröffentlicht, welche Raschig nunmehr (Ann. 248, 123) zum Gegenstand eines Angriffes macht, der, wenn er begründet wäre, allerdings von meiner Arbeit gar nichts Wesentliches übrig lassen würde. Am Schlusse (S. 140) sagt Raschig, dass man bei dieser Discussion keine unwiderleglichen Gründe für die Richtigkeit der einen oder anderen Ansicht beibringen könne; er wage daher kaum anzunehmen, dass ich meinen Standpunkt verlassen werde, und sei auf eine Replik von meiner Seite gefasst.

Raschig täuscht sich darin, dass er annimmt, ich würde diese Discussion verlängern, wenn er mir entweder einen wirklichen Irrthum nachgewiesen hätte, oder wenn es sich allein um Meinungsverschiedenheiten über nur mit Wahrscheinlichkeitsgründen zu stützende theoretische Ansichten handelte. Das würde ich nicht thun, und würde das fernere Urtheil den Lesern unserer Aufsätze überlassen; hierin würde mich gerade am allerwenigsten der von Raschig gegen mich angeschlagene Ton beirren, dessen guter Geschmack gegenüber einem seit 23 Jahren in dem vorliegenden Felde practisch und theoretisch thätigen Fachgenossen vielleicht zweifelhaft sein dürfte. Es ist aber durchaus nicht richtig, dass es sich nur um Ansichten handelt, über die man hin und her discutiren könne; die vielen, die Thatsachen geradezu auf den Kopf stellenden Behauptungen Raschig's werden zwar dem in diesem Specialgebiet bewanderten Fachmanne sofort in ihrer Nichtigkeit klar werden, würden aber trotzdem, da sie in einer der angesehensten chemischen Zeitschriften Aufnahme gefunden haben, wenn ihnen nicht widersprochen wird, nach allgemeiner Erfahrung in die Literatur übergehen und grosse Verwirrung anrichten.

Eine Antwort ist vor allem auch darum nöthig, weil ich zeigen kann, dass auch die Versuche Raschig's theils unrichtig angestellt, theils von ihm ganz unrichtig ausgelegt worden sind.

Bei der hohen Wichtigkeit einer richtigen Erklärung des grossartigsten technisch-chemischen Processes darf ich wohl hoffen, dass die vorliegende Erörterung allgemeineres Interesse bietet, und dass manche Punkte dadurch noch klarer als bisher gestellt werden. Ich werde mithin Raschig's letzten Aufsatz in allen wesentlichen Punkten beleuchten.

Gleich sein erster Satz enthält mehrere Unrichtigkeiten. Die »Berzelius'sche Theorie« des Bleikammerprocesses, wonach dieser im wesentlichen auf einer Reduction von salpetriger Säure durch schweflige Säure zu Stickoxyd, und Oxydation dieses Stickoxyds durch Luftsauerstoff zu salpetriger Säure beruht, soll bis auf Raschig's ersten Aufsatz (Ann. 241, 161) »fast allgemein anerkannt« gewesen sein, und Raschig will dieselbe nur dahin »modificirt« haben, dass an Stelle jener Oxydation eine unter Mitwirkung des Wassers erfolgende Condensation trete. Uebrigens enthält Raschig's jetzige Arbeit, abgesehen von dem ganz unwesentlichen Nachweis von Spuren von Ammoniak, nicht einmal einen Versuch zur Rettung seiner Dihydroxylaminsulfonsäure-Theorie, und beschäftigt sich ausschliesslich mit der angeblich von Berzelius herrührenden Theorie, wonach das wirksame Agens in den Kammern nicht Untersalpetersäure, sondern salpetrige Säure wäre. Die Thatsachen in Bezug auf letztere sind aber folgende. Was an dieser Theorie wirklich von einer grossen Anzahl von Chemikern anerkannt war und noch wird, ist schon lange von Berzelius,

nämlich im Jahre 1806 von Clément und Désormes, ausgesprochen worden, während eine grosse Anzahl anderer Chemiker, zuerst Davy im Jahre 1812, die Bildung der Bleikammerkrystalle als nothwendiges Zwischenglied hinstellten, und wiederum viele andere, mit Peligot (1844), die Salpetersäure als wirksames Agens erklärten. Von einer »fast allgemeinen« Anerkennung der Berzelius'schen Theorie kann also von vornherein nicht die Rede sein — noch viel weniger aber, wenn man diese Theorie mit Raschig so fasst, als ob sie von salpetriger Säure im heutigen Sinne spräche und die Untersalpetersäure ausschliesse. Die chemische Literatur zeigt, dass fast überall der zuletzt genannte Körper als das im Kammerprocess thätige Stickstoffoxyd hingestellt wird, und das ist auch vollkommen vereinbar mit Berzelius' Ansichten, wenn man diese im Lichte unserer heutigen Kenntnisse betrachtet. Allerdings spricht Berzelius (z. B. im Lehrbuch der Chemie, übers. von Wöhler, 4. Aufl., 1835, Bd. II., S. 12) bei Erklärung des Bleikammerprocesses stets von »salpetriger Säure«; aber wenn man zu dieser selbst kommt, so findet man, dass er, wie es bei den damals noch unentwickelten analytischen Methoden kaum anders sein konnte, fortwährend N_2O_3 mit N_2O_4 verwechselt. So sagt er (a. a. O. S. 43): »Der rothe Rauch, welcher sich bei der Bereitung der Salpetersäure bildet, ist eine eigene, weniger Sauerstoff enthaltende Säure, die salpetrige Säure.« Bekanntlich besteht aber jener rothe Rauch wesentlich aus Untersalpetersäure. Ferner (a. a. O. S. 50): »die ausgezeichnetste Eigenschaft dieser Gasart (des Stickoxyds) ist, dass sie mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft ein rothes Gas bildet, welches gasförmige salpetrige Säure ist.« Die verhältnissmässig bestimmteste Aeussereung von Berzelius über diesen Punkt findet sich in seinem Jahresbericht für 1844 (Bd. 25) S. 62. Es heisst dort¹⁾: »Es ist wahr, dass sich N_2O_4 aus Stickoxydgas bildet, wenn dieses trocken ist, und wenn der Sauerstoff hinreicht; aber ist der Sauerstoff nicht in hinreichender Quantität vorhanden, so bildet sich entweder N_2O_3 , oder ein Gemenge davon mit N_2O_4 . Peligot scheint die Menge von älteren Versuchen vergessen zu haben, bei denen das Stickoxydgas als eudiometrisches Mittel angewendet wurde, welches man zuletzt ganz fallen liess, aus dem Grunde, weil das Stickoxydgas, wenn es im Ueberschusse vorhanden war, N_2O_3 , und wenn die Luft im Ueberschuss vorhanden war, N_2O_4 bildete, und ausserdem noch ein Gemenge von beiden, was immer leicht aus dem verminderten Volum des Luftgemenges zu schliessen war.« Speciell von ihm selbst hierüber angestellte Versuche führt Berzelius weder

¹⁾ Der gesperrte Druck rührt von mir her; der Grund desselben wird später noch deutlicher werden. G. Lunge.

hier noch an einer anderen mir bekannten Stelle an; aus seinen Worten muss man schliessen, dass seine etwaigen Versuche sich nur auf Volumänderungen bezogen und daher den Umstand nicht berücksichtigten, dass das, was er als N_2O_3 aussprach, ein Gemenge von N_2O_4 (resp. NO_2) und unverändertem Stickoxyd sein konnte.

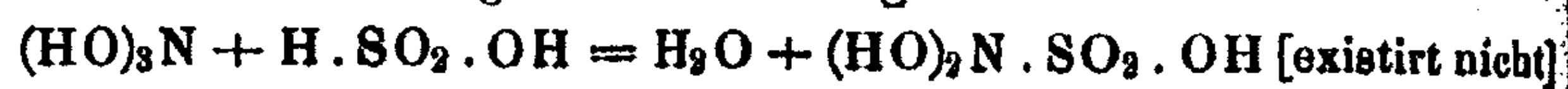
Zwar habe ich selbst in meiner »Sodaindustrie« und noch Ber. XXI, 76 Berzelius als Urheber der Salpetrigsäuretheorie anerkannt, muss aber nunmehr, nachdem Raschig mich eines »Abfalles« von der »Berzelius'schen Theorie« geziehen hat, die äusserst schwache Berechtigung betonen, mit der Raschig speciell Berzelius als Autorität für die Salpetrigsäuretheorie in seinem Sinne hinstellen will. An sich wäre dies zur Entscheidung der zwischen uns schwebenden Fragen gleichgiltig, angesichts des Umstandes, dass Berzelius nie nachweislich Bleikammern untersucht hat, und dass er mit den damals bekannten analytischen Methoden dies auch kaum hätte thun können. Der erste, der in einer neueren Epoche die salpetrige Säure in den Vordergrund stellte, war R. Weber (Pogg. Ann. 127, 543; 180, 329). Aber auch er thut dies keinesweges unter Ausschluss der Untersalpetersäure, und was am meisten in's Gewicht fällt, er stützt sich nur auf indirecte Laboratoriumsversuche, nicht auf Untersuchungen am Betriebsapparate. Seine Polemik geht auch, ganz wie diejenige von Berzelius, gar nicht gegen die Untersalpetersäure, sondern nur gegen Peligot's Salpetersäuretheorie, und er führt fortwährend Untersalpetersäure als neben salpetriger Säure in den Bleikammern vorkommend an. Was die Regeneration dieses Körpers aus Stickoxyd betrifft, so stellt Weber ebensowenig als Berzelius die Reaction: $2 NO + O = N_2O_3$ für den in den Kammern stets vorhandenen Sauerstoffüberschuss als überhaupt normal, oder als die in den Kammern wesentlich vor sich gehende hin. Auch Cl. Winkler (1858) und fast alle Folgenden nehmen wieder Untersalpetersäure als das eigentliche Kammergas an.

Meines Wissens stellt später nur Hasenclever (Hofmann's Ber. über die Entw. d. chem. Ind., 1875, I, 173) die salpetrige Säure in den Vordergrund, mit wenigen Zeilen einer ähnlichen Motivierung, wie ich sie etwas später (Soda-Industrie I, 422) eingehender aufgestellt, dann aber selbst als an sich noch nicht genügend erkannt habe. Es ist eine unleugbare Thatsache, dass die erste und bisher einzig vollständige experimentelle Begründung der Salpetrigsäure-Theorie durch die von mir zusammen mit Naef später angestellten eingehenden Untersuchungen des Kammerprocesses im Grossen gegeben worden ist (Chem. Ind. 1884, S. 5 ff.). Dies wird auch in Raschig's erster Arbeit (Ann. 241, 242) vollkommen und als wesentliche Unterlage für seine Theorie anerkannt. Die einzige experimentelle Stütze jeder die Untersalpetersäure ausschliessenden und

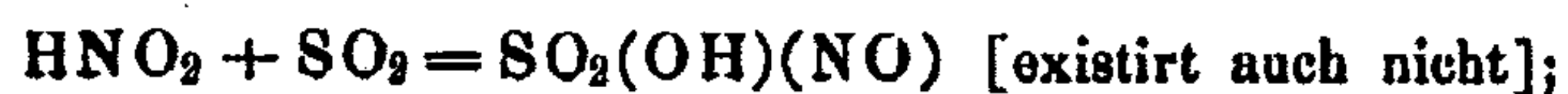
nur auf der salpetrigen Säure beruhenden Bleikammertheorie sind also meine Arbeiten; auch Raschig's Theorie steht auf meinen Schultern und ist demnach nicht eine »Modification« der Theorie von Berzelius, sondern der meinigen. Der mir vorgeworfene »Abfall« bezieht sich ebenfalls nur darauf, dass ich die früher zuerst von mir aufgestellten und begründeten Ansichten auf Grund weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen in einem wesentlichen Stücke berichtigen zu müssen glaubte, indem ich jetzt zwar der salpetrigen Säure ihre führende Rolle belasse, aber als Zwischenglied des Processes die Nitrosylschwefelsäure einführe. Dass mir ein solcher »Abfall« von mir selbst zur Unehre gereiche, wird wohl Niemand behaupten, und genau ebensowenig würde ich mich scheuen, auch sonst von Berzelius abweichende Ansichten auszusprechen, ebenso wie alle heutigen Chemiker in unzähligen anderen Punkten anders als jener grösste Chemiker einer längst verflossenen Zeit denken. Käme es auf Namen und Autoritäten an, so brauchte ich mich meiner Vorgänger in der Hervorhebung der Rolle der Nitrosylschwefelsäure, wie Davy, L. Gmelin, Cl. Winkler, wahrlich nicht zu schämen.

Nicht einmal darin hat Raschig Recht, dass er zuerst die Salpetrigsäuretheorie in der Art modificirt habe, dass statt einer Oxydation eine unter Mithilfe des Wassers erfolgende Condensation angenommen wird. Dies ist auf das Bestimmteste schon von mir zwei Jahre vor Raschig (diese Berichte XVIII, 1391) geschehen, worauf ich auch in diesen Berichten XXI, 71 und 81 verwiesen habe. Der einzige, aber freilich recht wichtige Unterschied zwischen meinen und Raschig's Ansichten ist dieser: während Raschig rein auf dem Papiere eine Condensation zwischen salpetriger und schwefliger Säure ohne Mitwirkung von Sauerstoff zu einer hypothetischen, nach ihm selbst nicht existenzfähigen Verbindung, der »Dihydroxylaminsulfonsäure«, construirt, und zwar ohne durch diese völlig willkürliche Hypothese auch nur die kleinste neue Thatsache zu erklären, so verweise ich meinerseits auf die in vielen Tausenden von Versuchen constatirte, zuerst 1868 von Cl. Winkler quantitativ genau festgestellte Condensation von salpetriger Säure mit schwefliger Säure und Sauerstoff zu der allbekannten und sehr beständigen Nitrosylschwefelsäure. Da überall im Kammer-system Sauerstoff in grossem Ueberschusse zugegen ist, so muss man ihn berücksichtigen; unter den vorhandenen Versuchsbedingungen muss daselbst Nitrosylschwefelsäure entstehen, und man muss es für durchaus unzulässig erklären, dies, wie es Raschig gethan hat, einfach todtschweigen zu wollen. Wenn man seine Gleichungen (Ann. 241, 243; vergl. auch diese Berichte XXI, 68) einiger unnöthiger, rein hypothetischer Wassermoleküle und des volltönenden Namens: »Dihydroxylaminsulfonsäure« entkleidet, welcher letztere für eine Ver-

bindung, in der Stickstoff ausschliesslich mit sauren Gruppen verbunden gedacht ist, sehr schlecht passt¹⁾, so ist der ganze Unterschied zwischen Raschig's und meiner ersten Gleichung eben nur ein Atom Sauerstoff. Raschig's erste Gleichung:



lässt sich nämlich so ausdrücken:



meine, schon 1885 aufgestellte Gleichung aber ist:



Bei Raschig folgt nun gleich (S. 124) die wunderbarste unter den vielen seiner überraschenden Behauptungen. Meine Theorie soll keinen Vorzug vor der seinigen darin besitzen, dass sie gegenüber der »Dihydroxylaminsulfonsäure«, mit einem wirklich vorhandenen Körper rechne; denn (so sagt er) »die Nitrosulfonsäure ist in einer normal arbeitenden Kammer niemals auch nur in den geringsten Spuren, geschweige denn massenhaft nachgewiesen worden . . . ; aus dem einfachen Grunde, weil die Bleikammerkrystalle in einer normal arbeitenden Kammer auf die Dauer gar nicht existenzfähig sind«. Wer eine Ahnung von dem practischen Betriebe eines Kammersystems besitzt oder darüber etwas in Büchern nachgelesen hat, wird den völligen Widersinn der eben wiedergegebenen Sätze ohne weiteres einsehen; für Andere sei bemerkt, dass dieselben jeden Tag des Jahres mehrere tausendmal widerlegt werden, da in jeder Schwefelsäurefabrik die Tropf- und Bodensäuren jeder Kammer mehrmals täglich auf »Salpeter« geprüft werden, d. h. auf ihren Gehalt an Nitrosylschwefelsäure. Dass die salpetrige Säure in der Schwefelsäure als Nitrosylschwefelsäure aufgelöst ist, weiss wohl jeder Chemiker; dass dies auch noch für die Kammersäure (sage auch nur 1.5 spec. Gew.) zutrifft, habe ich schon 1879 bestimmt nachgewiesen (Dingl. Journ. 288, 236; im Auszuge diese Berichte XII, 1058); geschweige denn für die stärkeren Tropfsäuren. In einem normalen Kammersystem zeigt nur die Bodensäure der ersten Kammer zuweilen keine deutliche nitrose Reaction; die (an der Wand gesammelte) Tropfsäure dieser Kammer muss dies schon thun, und in allen anderen Kammern muss dasselbe ganz deutlich, zuletzt ganz stark, auch am Boden der Fall sein (Handbuch der Sodaindustrie I, 337). Die Säure der hinteren Kammern verliert ihre

¹⁾ Da ich gerade bei der Nomenclatur bin, so will ich Raschig auf einen neuen »Abfall« aufmerksam machen, den ich mir habe zu Schulden kommen lassen. In meinen früheren Abhandlungen sage ich, wie dies Raschig noch jetzt thut, »Nitrosulfonsäure«, jetzt aber stets »Nitrosylschwefelsäure«, weil ich es für ganz unrichtig halte, jene erstere Bezeichnung auf eine unbedingt das Radical der salpetrigen Säure enthaltende Verbindung anzuwenden.

stark nitrose Reaction dadurch, dass man sie allmählich in die erste Kammer einfließen lässt, aber nur in Ausnahmefällen vollständig, so dass selbst die zuletzt aus dem System austretende Kammerensäure gerade bei normalem Kammergange immer ein wenig Reaction auf »Salpeter« giebt. Wollte man anders arbeiten, also besonders die hinteren Säuren nicht nitros halten, so würde ein ganz unregelmässiger Gang, mit enormen Verlusten an Schwefel und Salpeter, eintreten. Das sind allererste Elemente auf diesem Felde, wegen deren Wiederholung hier ich beinahe um Verzeihung bitten muss; aber ich muss sie doch wohl anführen, da Raschig's unglaublicher Satz nun einmal in den Annalen schwarz auf weiss dasteht.

Dieser Satz gilt nicht einmal von einer idealen Kammer, in welcher die abgezogene Säure völlig frei von Salpeter erhalten würde. Denn erstens muss auch dann die Säure im hinteren Theile des Systems salpetrig sein; zweitens aber muss auch dann in der Kammeratmosphäre sehr viel Nebel von Nitrosylschwefelsäure vorkommen, theils fest, theils in Schwefelsäure gelöst. Da es nämlich eine der ersten Bedingungen des Kammerbetriebes ist, nicht mehr Wasser anzuwenden, als eben nöthig ist, um das Salpetrigwerden (in irgend erheblichem Maasse) zu verhindern und, da man das Wasser nicht gleichzeitig an allen Stellen der Kammer, sondern nur an wenigen Orten einführen kann (bei dem englischen Systeme nur durch einen Dampfstrahl in einer über 30 m langen Kammer), so muss unbedingt die Vertheilung des Wassers ungleich, also an vielen Stellen nicht ausreichend zur Zersetzung der Nitrosylschwefelsäure sein — um so mehr, als der grösste Theil des Wasserdampfes sich sofort in einen aus flüssigen Tröpfchen bestehenden Nebel verwandelt, und der zwischen den Nebeltröpfchen liegende Theil des Kammerraumes »relativ trocken« ist (vergl. weiter unten). Die Nitrosylschwefelsäure muss sich daher, da alle Bedingungen dazu vorhanden sind, auch in einer ideal normalen Kammer an unzähligen Stellen bilden, und erst weiterhin, wo sie auf mehr Wasser (oder zugleich auch auf Schwefligsäure) trifft, wieder zersetzt werden.

Ausnahmsweise, z. B. behufs der Concentration in Platin, macht man die Kammerensäure absichtlich »schweflig«, indem man sie zu einer Vorkammer u. dgl. mit Ueberschuss von Röstgasen zusammenbringt, aber auch dann tritt ein Verschwinden der nitrosen Reaction erst ganz zuletzt ein.

Das sind alles keine »Ansichten«, sondern unerbittlich logische Folgerungen aus tausend und abertausendmal erwiesenen Thatsachen; auch hat bisher wohl noch kein Chemiker ausser Raschig daran gezweifelt, und eine Meinungsverschiedenheit entsteht erst dann, wenn die Einen (wie auch ich es jetzt thue) jene in jedem Kammer-system unaufhörlich eintretende Reaction als wesentlich für den Kammer-

process ansehen, während die Anderen sie nur für nebensächlich halten. Und selbst Raschig entschlüpft an der citirten Stelle das Wort: »in einer normal arbeitenden Kammer auf die Dauer gar nicht existenzfähig«. Also doch existenzfähig, nur nicht auf die Dauer! Ist damit nicht alles zugegeben, was ich brauche? Es ist aber Unkenntnis elementarer Thatsachen, wenn man auch nur die Dauer leugnen will, da, wie vorhin gezeigt, die Säuren in allen Theilen eines normal arbeitenden Systems, mit Ausnahme der Bodensäure der ersten Kammer, recht viel, und selbst die letztere, also die aus dem System ausfließende Kammerensäure, noch immer ein wenig Nitrosylschwefelsäure dauernd enthält. In jedem und gerade in einem normalen Kammer-systeme sind also gewaltige Mengen dieses Körpers enthalten, welcher darin nach Raschig »niemals, auch nur in den geringsten Spuren« vorkommen soll. Und da soll dieser Körper auf einer Stufe mit der nie und nirgends existenzfähigen »Dihydroxylaminsulfosäure« stehen, und wo möglich noch dahinter zurückstehen, weil man einige wenige Male in ausnahmsweise »schwellig« geführten Kammern kleine Spuren von Ammoniak gefunden hat, das damit gar keinen nachweisbaren Zusammenhang hat!

Nach dieser Probe würde man mir vielleicht eine weitere Widerlegung meines Gegners ersparen. Wenn ich dennoch fortfahre, und alle irgend erheblichen Punkte in Raschig's Arbeit berühre, so geschieht dies, um den Vorwurf abzuschneiden, ich sei vielleicht triftigeren Einwänden aus dem Wege gegangen.

Das nächste Argument Raschig's ist, dass seine Theorie einen Ueberschuss von N_2O_3 fordert, den man in der Praxis auch stets giebt. Das thut aber auch jede andere vollständige Theorie, ganz gewiss die meinige (diese Berichte XXI, 83 ff.). Wenn Raschig (S. 127) sagt, dass meine Theorie den durch Mangel an Salpeter verursachten Schaden im Betrieb nur für den Fall erklärt, wo in der Kammeratmosphäre auch noch abnorm grosse Wassermengen vorhanden sind, so ist das wiederum eine seiner einfach unbegreiflichen Behauptungen, welche durch den klaren Text meines Aufsatzes zu nichte gemacht wird. Nicht ein Wort steht dort (S. 83—86) von »abnorm grossen« Wassermengen; immer argumentire ich unter Voraussetzung der normalen Wasserzufuhr, und alle meine Ausführungen über den durch Fehlen an Salpeter verursachten Schaden beziehen sich auf diese Bedingung.

Ich gehe nun auf den von Raschig S. 129 erwähnten Punkt ein. Ich will nicht bezweifeln, dass unter gewissen (abnormen) Umständen in der Kammerensäure Spuren von Ammoniak vorkommen können, habe aber schon früher (diese Berichte XXI, 70) gezeigt, dass dies unbedingt nicht als Beweis für Raschig's Schwefelsäuretheorie verwerthet werden kann, schon weil es sich eingestandener

1888 21 #16

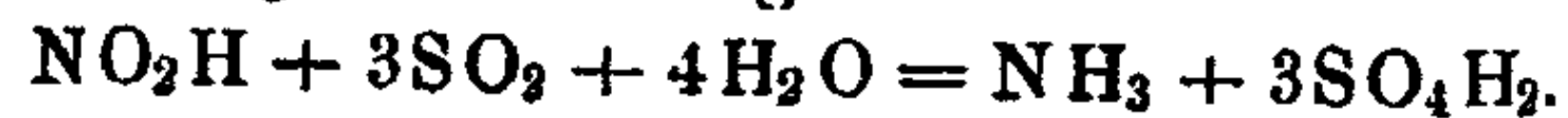
P65. 3231-3281

8231 Ref. " 773-819

massen nur um eine minimale Nebenreaction handelt. Hier macht mir Raschig den Vorwurf einer »Unterstellung«, der eben so schwach begründet ist, wie alle seine übrigen Angriffe. Ich hatte damals wahrheitsgemäss darauf hingewiesen, dass Raschig selbst den bis zum Ammoniak führenden Reactionsverlauf nur als einen möglicherweise, und auch nur von einem sehr kleinen Theile der Moleküle in der Kammer durchgemachten hinstellt; daraus hatte ich geschlossen, dass die Auffindung kleiner Mengen von Ammoniak, selbst wenn sie häufiger geschähe, allerhöchstens als Beleg für eine minimale Nebenreaction, aber nicht für die von Raschig supponirte Hauptreaction verwerthet werden könne. Das ist doch buchstäblich wahr, und hat gar nichts damit zu thun, dass Raschig anderwärts für die Hauptreaction einen anderen, nicht so weit gehenden Verlauf supponirt, ohne dafür den Schatten eines Beweises zu geben. Wie kommt also Raschig dazu, von einer »Unterstellung« zu reden? Uebrigens fehlt auch jeder Beleg dafür, dass das ausnahmsweise aufgefundenene Ammoniak seine Entstehung der überaus künstlichen, grossentheils rein hypothetischen Kette von Raschig's Reactionen (Ann. 241, 235) verdankt, während doch die Reduction der Stickstoffsäuren zu Ammoniak in saurer Lösung auch bei Abwesenheit von Säuren des Schwefels schon 100 Jahre vor Raschig von Priestley bei der Auflösung von Zinn in Salpetersäure beobachtet, und von vielen Späteren in anderen Fällen bestätigt worden ist. Man kann sie in derselben einfachen Weise wie jeden anderen Reductionsvorgang erklären, nämlich schematisch:



oder bei Einführung von schwefliger Säure:



Die Bildung von Ammoniak ist also nur eine Fortsetzung des lange vor Raschig aufgefundenen und völlig genügend erklärten Vorganges der Reduction von höheren Stickstoffoxyden zu Stickoxydul.

Für die vorliegende Discussion ist es aber völlig unerheblich, ob man die eben gegebene, oder Raschig's, oder irgend welche andere Gleichung zur Erklärung jener nur ganz ausnahmsweise nachzuweisenden Spuren von Ammoniak benutzen will.

Wir kommen nun zu einem Hauptpunkte. Raschig wirft mir vor, ich leugne mit Unrecht, was ich doch früher selbst zugegeben habe, nämlich, dass Stickoxyd mit Sauerstoff in der Kammer im wesentlichen zu salpetriger Säure zusammentreten; im Gegentheil sei meine jetzige Behauptung unrichtig, wonach Stickoxyd und überschüssiger Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasser stets zu Untersalpetersäure, bei Anwesenheit desselben zu Salpetersäure zusammen-

treten müssten. Letzteres geschehe allerdings, aber nicht momentan, sondern allmählich, wobei das Stickoxyd durch die Zwischenstufen der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure hindurchgehe, wie man an den rothen Dämpfen sehe, welche bei dem bekannten Vorlesungsversuch entstehen, wenn man zu über Wasser abgesperrtem Stickoxyd allmählich Sauerstoff zutreten lässt. — Gehen wir zunächst auf die Bildung von Salpetersäure ein. Hierbei übersieht Raschig den gewaltigen Unterschied zwischen beiden Fällen. Wenn man Sauerstoff allmählich (oder selbst plötzlich!) zu über Wasser abgesperrtem Stickoxyd treten lässt, muss es jedenfalls längere Zeit dauern, bis die Gase sich vollkommen gemischt haben. An den mit dem Wasser nicht in Berührung stehenden Stellen wird also aus Stickoxyd und Sauerstoff allerdings sicher Untersalpetersäure, vielleicht auch in kleinen Mengen Stickstofftrioxyd entstehen, welche erst allmählich durch Diffusion mit dem zur Bildung von Salpetersäure nöthigen Ueberschuss von Sauerstoff und Wasser zusammentreten; daher werden die rothen Dämpfe längere Zeit bestehen bleiben. Abweichend müsste der Vorgang in der Schwefelsäurekammer sein, wenn hier wirklich nach der früher allgemeinen und von Raschig wieder aufgenommenen Annahme überall immer wieder Stickoxyd entstände, nicht nur als Nebenreaction im vordersten Theile (in welchem ja die Gase wirklich hellgefärbt sind, und wo nach meiner Annahme durch den grossen Ueberschuss von schwefliger Säure das Stickoxyd und die aus ihr entstandene Salpetersäure vermöge der von mir (diese Berichte XXI, 79) erklärten Reactionen 7 und 8 wieder gebunden werden), sondern als Hauptreaction in dem ganzen Systeme. Dann würde nämlich jedes frei werdende Molekül Stickoxyd jedenfalls überall einen Ueberschuss von Sauerstoff, und an vielen Stellen unbedingt auch einen solchen an Wasser vorfinden; es müsste dann an diesen Stellen Salpetersäure entstehen. Wie man sich vorstellen kann, dass beim Vorhandensein dieser Bedingungen, nämlich der unmittelbaren Berührung eines Moleküls Stickoxyd mit Ueberschuss von Sauerstoff und Wasser, ein messbares Zeitintervall bis zur Entstehung von Salpetersäure vergehen sollte, ist mir unerfindlich; aber selbst dies ist noch ganz unwesentlich für meine Theorie, für welche auch die »allmähliche« Entstehung von Salpetersäure ausreichend wäre. Dort aber, wo im ersten Augenblick keine oder nicht genug Feuchtigkeit vorhanden ist, müsste Stickoxyd wesentlich in Untersalpetersäure übergehen, und wenn diese später, wie es sicher geschehen muss, auf Wasser oder auch auf Schwefelsäure trifft, so muss eben daraus auch wieder Salpetersäure, und zwar in ganz erheblicher Menge, entstehen. Da sich nun aber die letztere im normalen Kammergange an keiner Stelle des Betriebes in merklicher Menge vorfindet, auch da, wo die schweflige Säure so zurücktritt, dass an ihre reducirende Wirkung

auf Salpetersäure nicht mehr zu denken wäre, und da ich endlich, in Berichtigung meiner früheren aprioristischen Ansichten, experimentell gefunden hatte (diese Berichte XVIII, 1388), dass die Reaction zwischen Stickoxyd und Sauerstoff nur in directer Berührung mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure bei N_2O_3 stehen bleibt, dass also die Schwefelsäurenebel in der Bleikammer die Bildung von Untersalpetersäure aus Stickoxyd in den zwischen den Nebeltheilchen liegenden Lufträumen nicht hindern könnten, so sah ich mich durch die Logik der unleugbaren, sämmtlich nach einer Richtung hindeutenden Thatsachen gezwungen, die Entstehung von Stickoxyd als eine Hauptreaction des Kammerprocesses in Abrede zu stellen.

Raschig behauptet weiter (S. 133), es sei ein Irrthum anzunehmen, dass die Atmosphäre der Kammer eine mit Wasserdampf erfüllte, oder gar mit Dampf übersättigte sei. Er will dies durch einen Versuch widerlegen, wobei einige Liter rother Kammergase in einer trockenen Glasflasche ihre Farbe auch nach tagelangem Stehen nicht verloren, wohl aber sehr bald nach Hinzufügung einiger Tropfen Wasser. Was soll eigentlich so ein Versuch beweisen? Wenn die von Raschig geschöpfte Probe von »rothen Kammergasen« alle Bedingungen zur Bildung von Salpetersäure, oder auch anderer der Entfärbung veranlassender Einflüsse vereinigt hätte, so wäre sie eben gleich beim Absaugen nicht roth und klar gewesen! In normalem Kammergase ist ja genug schweflige Säure und Schwefelsäure vorhanden, um die Bildung von Salpetersäure zu verhindern; durch den Zusatz von »einigen Tropfen« Wasser in der Glasflasche musste aber ein abnormer Zustand und, wie das bei solchem immer eintritt, Entfärbung der Gase entstehen — ein Umstand, der in der Glasflasche sich nicht, wie bei localem Ueberschusse von Wasser in der Bleikammer, durch die Wechselwirkung mit weiteren trockeneren Gasmassen wieder corrigiren konnte. Was speciell im vorliegenden Falle die Entfärbung hervorrief, hätte nur eine genaue Analyse vor und nachher ermitteln können. Für meine Anschauungen aber ist es völlig gleichgiltig, ob in einer oder in hundert zufälligen Gasproben zu wenig Feuchtigkeit für Bildung von Salpetersäure vorhanden war; da man ebenso gut andere Gasproben mit überschüssiger Feuchtigkeit ziehen könnte. Dass aber im Grossen und Ganzen die Bedingungen des Kammerbetriebes solche sind, welche eine Bildung von Salpetersäure nicht gestatten, ist doch meine fortwährende Argumentation!

Wo möglich noch weniger, als der eben erwähnte Versuch, beweist Raschig's Behauptung, dass die Atmosphäre der Kammer »relativ trocken« sein müsse, weil sich in ihr »beständig ein so stark Wasser anziehendes Agens, wie es die Kammer Schwefelsäure immer

noch ist«, niederschlage. Hier übersieht er den schon früher erwähnten Umstand, dass das Wasser in die Kammer nur an wenigen Stellen eingeführt wird, also nothwendigerweise an diesen Stellen, und noch in ziemlicher Entfernung von denselben, im Ueberschuss sein muss, um auch an den entferntesten Stellen noch in genügender Menge vorhanden zu sein. Nur zwei Seiten darauf wirft mir Raschig gerade das Umgekehrte vor, nämlich dass meine Versuche über die Bildung von Untersalpetersäure aus Stickoxyd und Sauerstoff schon darum hinfällig seien, weil ich mit durch concentrirte Schwefelsäure getrockneten Gasen gearbeitet habe, während in den Kammern so viel Feuchtigkeit vorhanden sei, als »der Dampfspannung der sich niederschlagenden Schwefelsäure« entspricht. Sie ist also doch dort den Umständen nach »mit Dampf gesättigt«, in Wirklichkeit aber weit mehr. Dass der grösste Theil der Feuchtigkeit in den Kammern gar nicht als Dampf, sondern als Nebel vorhanden ist und nach physikalischen Gesetzen sein muss, ist doch allgemein anerkannt. Die Kammeratmosphäre zwischen den Nebeltheilchen kann man genau ebensogut »relativ trocken« wie »relativ feucht« nennen; jedenfalls tritt auch das flüssige Wasser des Nebels fortwährend in die Reactionen des Kammerprocesses ein.

Die wenigen Worte, welche Raschig dieser Frage widmet, haben also wahrlich nicht, wie er meint, die Frage, ob das Stickoxyd in der Kammer mit Beihülfe des Wassers und Sauerstoffs in Salpetersäure übergehen müsste, zu meinen Ungunsten entschieden. Nun geht aber Raschig weiter und bringt eine Behauptung vor, welche, wenn sie wahr wäre, allerdings grosse Wichtigkeit besässe und zwar in keiner Weise seine Theorie erweisen, aber doch meine neue Theorie erschüttern und zu meiner früheren zurückführen müsste. Nach ihm (S. 135) soll nämlich Stickoxyd auch mit einer weit überwiegenden Menge von Sauerstoff, wenn derselbe in Form von atmosphärischer Luft mit Stickstoff verdünnt ist, nicht in Untersalpetersäure, sondern ganz überwiegend in salpetrige Säure übergehen. Unter letzterer kann er hier unmöglich das Hydrat $\text{NO} \cdot \text{OH}$ oder gar das in seiner früheren Abhandlung stets angenommene $\text{N}(\text{OH})_3$ verstehen, welche ja nur in wässriger Lösung existiren können, sondern nur das Anhydrid, N_2O_3 , da die Verbindung sich in Gasform in einer fast ganz trockenen Atmosphäre bilden und in solcher fortgeleitet werden soll. In wie fern der geringe Feuchtigkeitsgehalt, welchen die bei seinen Versuchen angewendete Kammer Schwefelsäure, dieses »noch immer stark Wasser anziehende Agens« (Raschig S. 133), in den Gasen lassen wird, einen so grossen Unterschied gegenüber meinen früheren Versuchen mit besser getrockneten Gasen machen kann, darüber verliert Raschig kein Wort; vielmehr sei es »besonders« das Moment der Verdünnung mit Stickstoff, »dessen Nichtachtung für Lunge verhäng-

nissvoll gewesen ist.« Erweisen will dies Raschig durch sechs Versuche, bei denen Stickoxyd aus einem mit Wasser abgesperrten Gasometer gleichzeitig mit dem (durch ein anderes Rohr eingeführten) 5 bis 10 fachen Volum atmosphärischer Luft durch eine mit Kammereschwefelsäure gefüllte Waschflasche, und das entstandene Gemisch zur Absorption in concentrirte Schwefelsäure geleitet wurde. Die Analyse der letzteren nach den von mir angegebenen Methoden (Bestimmung des Stickstoffs durch das Nitrometer und des zur Oxydation nothwendigen Sauerstoffs durch Permanganat) ergab ein zwischen 0.951 und 1.208 schwankendes Atomverhältniss für $\frac{N}{O}$, während bei der Entstehung von salpetriger Säure $\frac{N}{O} = 1$, bei der von Untersalpetersäure $\frac{N}{O} = 2$ sein würde.

Wären nun wirklich diese Versuche Raschig's für mich »verhängnissvoll«, so befände ich mich wenigstens in guter Gesellschaft. Kein einziger Chemiker, der über diesen Punkt Versuche veröffentlicht hat, hat anders als ich geurtheilt, nämlich dass Stickstoff mit Ueberschuss von Sauerstoff, auch in Form von atmosphärischer Luft, entweder ganz oder doch vorwiegend Untersalpetersäure bildet. Gerade auch Berzelius hat dies in seiner letzten, oben von mir wörtlich angeführten Aeusserung zugestanden. Ja in den letzten Jahren hat sogar eine Anzahl von Chemikern (Witt, Ramsay und Cundall, Armstrong) die Ansicht vertreten und durch Beweise zu stützen gesucht, dass gasförmiges Stickstofftrioxyd gar nicht existire, also selbstverständlich auch nicht beim Zusammentreffen von Stickoxyd mit weniger als der zur Bildung von Untersalpetersäure nöthigen Menge von Sauerstoff entstehe; vielmehr habe man es dann nur mit einem Gemenge von Stickoxyd und NO_2 bzw. N_2O_4 zu thun. Allerdings habe ich meinerseits zu verschiedenen Malen Belege dafür beizubringen gesucht, dass die Dissociation von N_2O_3 im gasförmigen Zustande nur eine theilweise ist, und dass dasselbe wenigstens eine Zeit lang in diesem Zustande bestehen könne; ich habe jedoch erwiesen¹⁾, dass gerade eine grössere Verdünnung mit anderen Gasen die Dissociation von N_2O_3 zu Stickoxyd und NO_2 oder N_2O_4 direct befördert, woraus der Schluss sich von selbst ergibt, dass die Entstehung von N_2O_3 aus Stickoxyd und Sauerstoff (statt der von NO_2) um so schwieriger eintreten muss, je grösser die Verdünnung selbst mit indifferenten Gasen ist — geschweige denn bei überschüssigem Sauerstoff.

¹⁾ Diese Berichte XII, 357.

Aus meinen vielen Arbeiten über diesen Gegenstand habe ich den (übrigens mit der citirten Aeusserung von Berzelius gut vereinbaren) Schluss gezogen, dass N_2O_3 zwar sowohl in Gasform besteht als auch in dieser entstehen kann, auch aus Stickoxyd und Sauerstoff, aber letzteres in erheblicher Menge nur bei Mangel an Sauerstoff. Bei dem in der Bleikammer stets vorhandenen Ueberschusse von Sauerstoff müsste aus Stickoxyd entschieden Untersalpetersäure, wenn auch nicht ausschliesslich, aber doch weit überwiegend, entstehen.

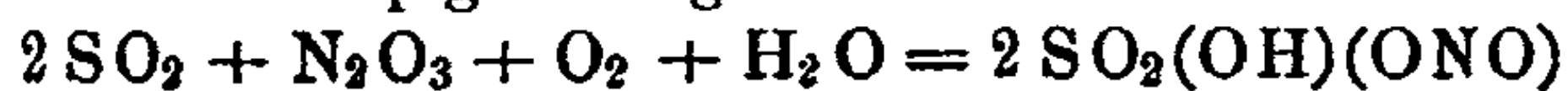
Wie reimt sich das nun mit Raschig's Versuchen? Einfach dadurch, dass diese augenscheinlich unrichtig angestellt waren, indem bei ihnen die Gase, gerade wegen der grossen Verdünnung mit Stickstoff, nicht zu vollständiger Mischung und gegenseitiger Reaction kamen. Dies machte mir, der ich so viele eigene Arbeiten in dieser Richtung angestellt habe, schon Raschig's Beschreibung der Anordnung seiner Versuche wahrscheinlich; zur Gewissheit erhoben wurde es durch folgende von mir neu angestellte Versuche. Ich stellte einen Apparat genau nach Raschig's Beschreibung zusammen, schaltete aber zwischen die mit 50 grädiger Säure beschickte Flasche, in der sich Stickoxyd und atmosphärische Luft mischten, und die mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Absorptionsflasche noch eine trockene, mit Glasstücken gefüllte Literflasche ein, um die Gase gründlicher zu mischen, als dies bei der directen Einleitung in die Absorptionsflasche geschehen konnte. Ohne solche gründliche Mischung muss der Versuch vollständig falsch ausfallen. Wenn nämlich nach der mir und allen früheren Chemikern gemeinsamen Ansicht wesentlich (wenn nicht allein) Untersalpetersäure gebildet wurde, daneben aber, wegen unvollkommener Mischung, noch unverändertes Stickoxyd und Sauerstoff vorhanden war, so musste, wie allbekannt, das Stickoxyd auf die in der Absorptionssäure vorher aus Untersalpetersäure entstandene Salpetersäure reducirend einwirken, und es musste sich Nitrosylschwefelsäure bilden, welche, einmal entstanden, bekanntlich durch den grössten Ueberschuss von freiem Sauerstoff nicht wieder oxydirt wird.

Die Voraussetzung, dass durch Einschaltung einer Mischflasche ein anderes Resultat als in Raschig's Versuchen erhalten werden würde, traf denn auch vollständig ein. Bei meinem ersten Versuche wurde in der Absorptionssäure nach den oben erwähnten Methoden $\frac{N}{O} = 1.88$, bei einem zweiten $= 1.81$ gefunden. Es war also wirklich ganz vorwiegend Untersalpetersäure gebildet worden. Ob bei noch gründlicherer Mischung ein noch günstigeres Verhältniss, also näher an $\frac{N}{O} = 2$, erhalten

worden wäre, will ich dahingestellt sein lassen, da dies für meine Theorie unwesentlich ist. Wohl aber muss ich noch folgenden Gegenversuch anführen. Um Raschig's fehlerhafte Versuchsanordnung nachzuahmen, liess ich bei einem dritten Versuche die Mischflasche fort und erhielt in der That diesmal in der Absorptionsflasche nur das Verhältniss $\frac{N}{O} = 1.206$, also ganz wie bei mehreren von Raschig's eigenen Versuchen. Zum Schlusse analysirte ich auch noch die 50 grädige Schwefelsäure, durch welche ich das Stickoxyd und den Sauerstoff hatte hindurchstreichen lassen; hier war das Verhältniss $\frac{N}{O} = 1.80$. Bei concentrirter Schwefelsäure wäre natürlich nur Nitrosylschwefelsäure entstanden; in der Kammer säure konnte sich aber nur wenig derselben bilden, und musste viel Salpetersäure entstehen.

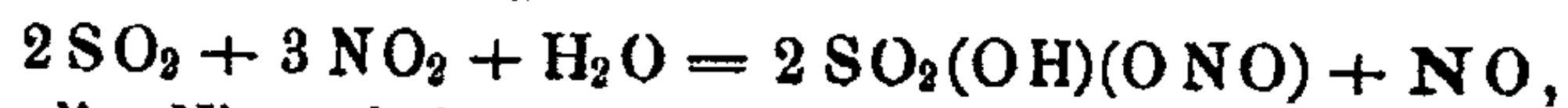
Durch Obiges ist es nun vollkommen klar geworden, dass für Raschig verschiedene Umstände »verhängnissvoll« gewesen sind, nämlich erstens die ungenügende Mischung der Gase bei seinen Versuchen, zweitens die Vernachlässigung der Arbeiten Früherer in diesem Felde, drittens die vollständige Ignorirung der Thatsache, dass Salpetrigsäureanhydrid ein wenig beständiger Körper ist, welcher, selbst wenn er im ersten Augenblicke gebildet worden wäre (was man aber gar nicht wissen könnte), gerade in Folge der Verdünnung mit Luft durch Dissociation und Oxydation grösstentheils wieder verschwinden müsste. Für meine Theorie ist es ganz unerheblich, ob sich wirklich aus Stickoxyd und Luft ein wenig Salpetrigsäureanhydrid bildet oder nicht; wenn, wie jetzt unbestreitbar, dabei sehr viel, in der That ganz vorwiegend, Untersalpetersäure entsteht, so passen alle meine Ausführungen, wonach das Nichtvorhandensein von Untersalpetersäure in der normalen Kammeratmosphäre den Rückschluss erlaubt, dass auch Stickoxyd nicht in der Hauptreaction des Kammerprocesses, sondern nur durch secundäre und locale Nebenreactionen entstehen kann.

Das letzte von Raschig beschriebene Experiment ist ebenfalls der Art, dass man nicht begreifen kann, wie er es nur überhaupt als Moment zur Beurtheilung der vorliegenden Frage anstellen konnte. Er leitet »reines«, aus arseniger Säure und Salpetersäure dargestelltes salpetrigsaures Gas zusammen mit luftfreier schwefliger Säure und Wasserstoff in eine Gasröhre, findet natürlich reichliche und regelmässige Schwefelsäurebildung unter Entweichen von farblosem Stickoxyd, und meint nun, ich bleibe hierfür eine Erklärung schuldig, weil ja das in meiner Hauptgleichung:



vorkommende Sauerstoffmolekul hier gar nicht vorhanden sei. Unter

den verschiedenen, einfach unerklärlichen Behauptungen in der letzten Arbeit Raschig's gebührt der vorliegenden ein hervorragender Platz. Er ignorirt hier wiederum absolut die nie bestrittene, und gerade in meinen von ihm citirten Abhandlungen näher erwiesene Thatsache, dass »reines« salpétrigsaures Gas gar nicht existirt, das vielmehr das N_2O_3 im Gaszustande theilweise (nach der Ansicht mancher Chemiker ganz) in Stickoxyd und Untersalpetersäure zerfällt. Das Stickoxyd entweicht, wie er ja auch bemerkt, am Ende der Röhre; die Untersalpetersäure aber muss in die allbekannte, von Cl. Winkler so genau studirte Reaction eintreten:



worauf die Nitrosylschwefelsäure durch das überschüssige Wasser gleich wieder zersetzt wird. Einfacher wäre es allerdings, in diesem für den Kammerprocess gar nicht in Betracht kommenden Falle, wo kein freier Sauerstoff vorhanden ist, eine directe Schwefelsäurebildung anzunehmen; man kann auch diese als neben der anderen Reaction einhergehend betrachten. Aber mit der Erklärung des Kammerprocesses, in welchem doch wahrlich Sauerstoff genug vorhanden ist und das Austrittsgas zuletzt noch 6 pCt. Sauerstoff enthält, hat das gar nichts zu thun.

Schliesslich wirft Raschig (S. 138) meiner Theorie eine »geradezu verwirrende Complicirtheit« vor. Abgesehen davon, dass dieser Vorwurf gerade in seinem Munde ein sehr sonderbarer ist, bemerkt man sofort, dass er, in seiner unbegreiflichen Weise, zwei schon bei der oberflächlichsten Betrachtung völlig verschiedene Dinge unter einander wirft, nämlich die Complicirtheit einer Erklärung und die Complicirtheit wirklicher Vorgänge. Meine Erklärung der Hauptreaction in den Bleikammern ist heut noch wörtlich dieselbe wie im Jahre 1835, wo sie nach Raschig selbst noch »einfach« war, was sie eben auch heut ist. Aber schon damals habe ich, was Raschig wiederum zu ignoriren beliebt, darauf hingewiesen, dass diese Hauptreaction »durch locale Umstände in der Bleikammer zum Theil modificirt wird«; ich versprach hierauf später einmal einzugehen, und dies habe ich eben in meiner letzten Arbeit (diese Berichte XXI, 67 ff), gehalten. Gegen elementare Naturgewalten kann man doch nicht ankämpfen; wenn es der Natur ansteht, die vier Körper: Schwefligsäure, N_2O_3 , Sauerstoff und Wasser, wie in unzähligen analogen Fällen, in verschiedener Weise auf einander wirken zu lassen, je nachdem der eine oder der andere derselben vorwiegt, und wenn sie es sich auch nicht nehmen lässt, die entstehenden Reactionsproducte selbst wieder in Mitwirkung zu ziehen, so wird Raschig diese entschieden vorhandene, ihn »geradezu verwirrende«, Complication wirklich nur der Natur der Dinge zur Last legen dürfen, nicht aber mir, der ich mich nach meinen schwachen Kräften bemühe, jene (schon dem oberfläch-

lichsten Blicke sich durch die völlige Verschiedenheit des Aussehens der Kammergase in verschiedenen Theilen des Systems offenbarende) Complicirtheit der Vorgänge einigermaßen zu entwirren. Wenn dabei Raschig leugnen will (S. 189), dass dieselben Gase, welche im Gloverthurm »zweifellos« die von mir angegebenen Reactionen vollziehen, nach dem Eintritt in einen angrenzenden Raum, die Bleikammer, noch im Stande sind, dieselben Reactionen einzugehen, so ist irgend weitere Discussion mit ihm zwecklos. Gerade er, welcher wenige Seiten vorher (S. 133) die Kammeratmosphäre eine »relativ trockene« genannt hat, darf wahrlich nicht darauf pochen, dass im Gloverthurm »zu wenig Wasser« vorhanden sei; das ist völlig falsch, denn die Wassermenge reicht dort notorisch aus, um, allerdings unter Beihülfe von Schwefeldioxyd, die Denitrirung der Nitrose zu ermöglichen und noch eine grosse Menge von überschüssigem Wasserdampf an die Kammer abzugeben; jeder Schwefelsäurefabrikant weiss, dass ohne genügende Verdünnung der Nitrose mit Kammerensäure die Function des Gloverthurms ganz unvollkommen vor sich geht.

Ich habe nun jeden einzelnen Einwurf Raschig's gegen meine Arbeit vorgenommen und habe sie alle ohne Ausnahme als hinfällig erwiesen. Er erklärt in seinem Schlusssatze, dass er nicht in der Lage sei, auf fernere Entgegnungen einzugehen. Ich würde meines theils in einem anderen Falle nicht die Kritik meiner Ansichten durch ähnliche Erklärungen lahm legen wollen; im vorliegenden Falle aber glaube ich, mehr als genügende Gründe dafür beigebracht zu haben, warum man mir nicht zumuthen solle, irgend welche weitere Polemik mit einem Gegner zu führen, der zwar auf einem benachbarten Felde schöne Erstlingserfolge errungen hat, aber in Bezug auf den Bleikammerprocess so wenig Kenntniss und Verständniss der wirklichen Vorgänge gezeigt hat, dass jede weitere Discussion mit ihm in der That nur verlorene Zeit wäre — um so mehr, als seine »Dihydroxylaminsulfonsäure - Theorie« im Lichte seiner eigenen letzten Arbeit als todt und begraben erscheint. Meine Theorie von 1885 ist, wie man gesehen hat, die Vereinigung der alten Annahme, wonach die Schwefelsäurebildung in der Kammer im wesentlichen durch das Zwischenstadium der Nitrosylschwefelsäure hindurchgeht, mit der (vor Raschig von mir schon ausgesprochenen und consequenter als von ihm durchgeführten) Anschauung, dass die Hauptreaction eine Condensation, nicht eine Reduction ist. Der Schlussstein meiner Theorie ist dieser: dass die Reduction der höheren Stickstoffoxyde bis zum Stickoxyd unnöthig zur Schwefelsäurebildung ist, und nur als secundärer Vorgang im Anfange des Kammerystems, in Folge des dortigen grossen Ueberschusses von Schwefeldioxyd, stattfindet — also nicht, wie nach allen früheren Theorien, durch das ganze Kammerystem hindurch geht. Die von mir für meine Anschauungen gegebenen Gründe sind

bisher auch nicht im leisesten erschüttert worden. Sollte dies aber auch in Zukunft einmal eintreten, so wird man gewiss zu den nächstverwandten, alten, einfachen Theorien, nicht zu dem künstlichen Aufbau von Raschig zurück kommen, welcher, trotz der Erfindung ad hoc von nicht existenzfähigen Körpern, doch nicht eine einzige Erscheinung des Kammerprocesses um ein Härchen besser als früher erklärt.

Zürich, den 31. October 1888.

592. C. Krohn: Ueber α -Naphtholbidiazobenzol und α -Naphthylaminbidiazobenzol.

(Eingegangen am 14. November.)

Der erste Bidiazokörper wurde von Griess ¹⁾ durch Combination von Diazobenzolnitrat mit Oxyazobenzol erhalten. In neuester Zeit sind Bidiazoverbindungen in die Technik eingeführt worden. Unter dem Namen Echtbraun ist ein Farbstoff patentirt worden ²⁾, welcher durch Combination von 2 Molekülen Diazosulfanilsäure mit einem Molekül α -Naphthol dargestellt wird. Da über die Eigenschaften und die Constitution dieser Verbindungen bis jetzt Nichts bekannt war, schien es von Interesse, dieselben näher zu untersuchen.

1. α -Naphtholbidiazobenzol (Phenyl-disazo-naphthol).

Man erhält diesen Körper leicht, wenn man die Lösung von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid in die schwach alkalisch gehaltene Lösung von 1 Molekül α -Naphthol einfließen lässt. Nach 12stündigem Stehen hat sich das α -Naphtholdibiazobenzol als schweres braunschwarzes Pulver abgesetzt, welches zur Entfernung von nebenbei gebildetem Monoazo- α -naphthol mit verdünntem Alkali ausgekocht wird. Es haften dem α -Naphtholbidiazobenzol jedoch noch Verunreinigungen an, welche seine Krystallisation aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in denen es in unreinem Zustande weit leichter löslich ist, als im reinen, hindern. Zur völligen Reinigung löst man in Anilin. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem Brei von feinen dunkelgrünen Nadeln, die aus jedem Lösungsmittel gut krystallisiren. Sehr leicht löslich ist die Verbindung in Chloroform, leicht in Aether, Benzol und

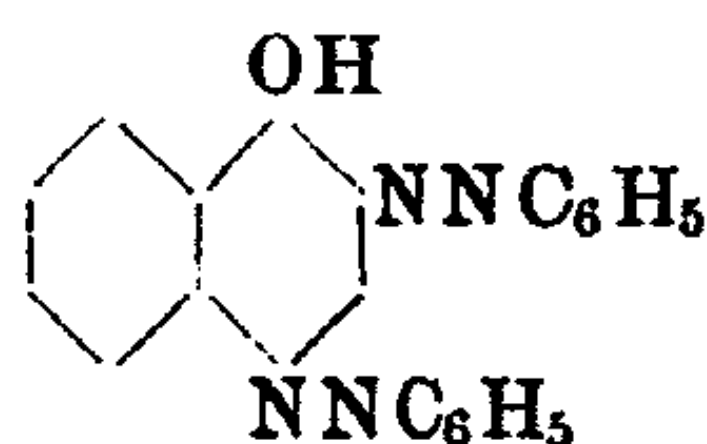
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 137, 86; diese Berichte IX, 628.

²⁾ Tillmann's ter Meer: G. Schulz und Paul Julius, Tabellarische Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe S. 18.

siedendem Anilin, schwer in Ligroin, Alkohol und Eisessig. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist dunkelgrün, während diejenige des Naphtolmonoazobenzols blauviolett ist. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf die Formel $(C_6H_5N_2)_2C_{10}H_5OH$.

	Berechnet	Gefunden
N	15.91	16.01 pCt.

Das α -Napholbidiazobenzol schmilzt bei 183° . Durch Zinn und Salzsäure wird es leicht zu Anilin und ein Diamido- α -naphtol reducirt, welches durch Ueberführung in Diimidonaphtol und Oxynaphtochinon als mit dem durch Reduction von Dinitronaphtol erhaltenen Diamidonaphtol als identisch erkannt wurde. Die Constitution des α -Naphtolbidiazobenzols ist demnach:



Das Echtbraun, aus 2 Molekülen Diazosulfanilsäure und 1 Molekül α -Naphtol erhalten, gab bei der Reduction dasselbe Diamidonaphtol, ist also dem Naphtolbidiazobenzol gleich constituirt.

Aus dem β -Naphtol konnte die entsprechende Disazoverbindung nicht erhalten werden.

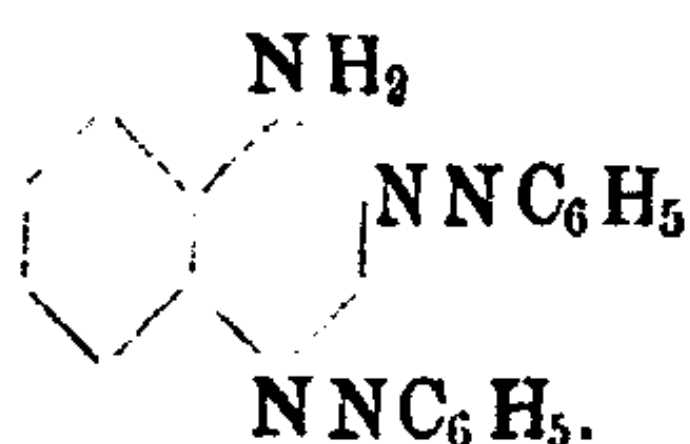
2. α -Naphtylaminbidiazobenzol (Phenyl-disazo- α -naphtylamin).

Die Bildung des α -Naphtylaminbidiazobenzols erfolgt nicht so leicht, wie diejenige des α -Naphtolbidiazobenzols. In wässriger neutraler oder schwach alkalischer Lösung gelang die Darstellung nicht. Lässt man jedoch in die mit Natriumacetat versetzte alkoholische Lösung von 1 Molekül Naphtylmonoazobenzol eine concentrirte wässrige Lösung von 1 Molekül Diazobenzolchlorid einfließen, so geht die Farbe der Lösung von roth in braun über. Nach 12stündigem Stehen ist die Einwirkung beendigt.

α -Naphtylaminbidiazobenzol ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, leicht in Chloroform. Aus Anilin erhält man es in schönen rothen Nadeln vom Schmelzpunkt 189° . Die Salze sind in Alkohol und Eisessig mit blauer Farbe löslich, werden jedoch schon durch Hinzusetzen von wenig Wasser zerlegt. Mit Essigsäureanhydrid einige Zeit gekocht, wird α -Naphtylaminbidiazobenzol in eine gelbe Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 265° übergeführt. Diese Acetylverbindung löst sich in Schwefelsäure mit brauner Farbe, während die Acetylverbindung des α -Naphtylaminmonoazobenzols in Schwefelsäure eingetragen eine prächtige dem Fuchsin ähnliche Lösung giebt.

Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf α -Naphtolbidiazobenzol konnte das α -Naphtylaminbidiazobenzol nicht erhalten werden. Bei 150° erfolgt noch keine Einwirkung, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert α -Naphtylaminbidiazobenzol neben Anilin ein Triamidonaphtalin, welches in einer Lösung von Eisessig mit Phenanthrenchinon condensirt, ein Azin giebt, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Es steht also eine Azogruppe zur Amidogruppe in der Orthostellung, so dass die Constitution des α -Naphtylaminbidiazobenzols die folgende wäre:



Die Stickstoffbestimmung des Naphtalinbidiazobenzols ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	19.83	19.88 pCt.

Mülhausen i./E. Chemieschule, im November 1888.

593. H. Drehschmidt: Beiträge zur Gasanalyse.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

1. Apparat zur Analyse von Gasen.

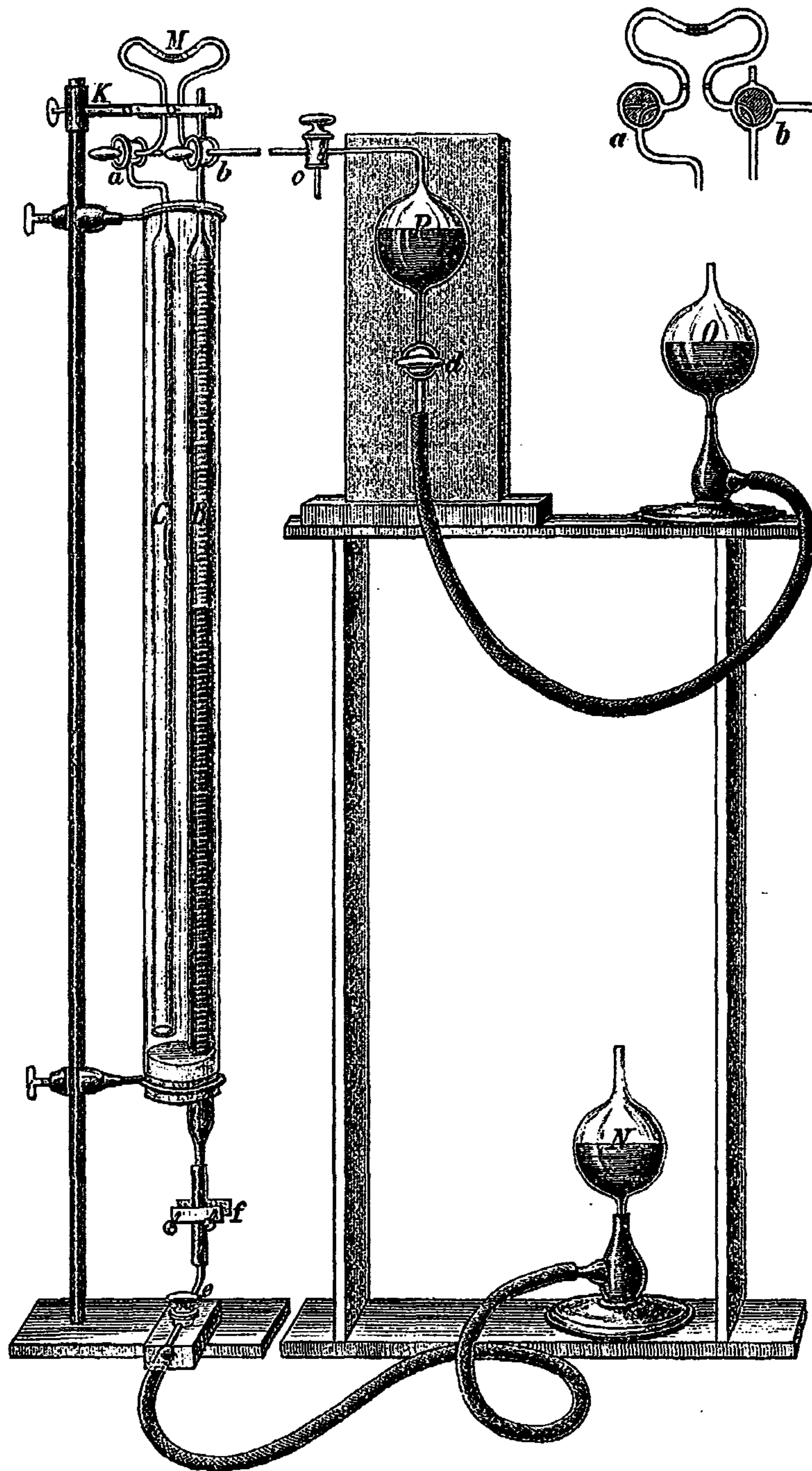
Von W. Hempel¹⁾ ist vor einiger Zeit eine Gasbürette beschrieben worden, welche eine von den Temperatur- und Druckschwankungen der Atmosphäre unabhängige Messung der Gase gestattet. Bei derselben war das von Pettersson angegebene Princip der Compensation in Anwendung gekommen. Diese Bürette zeigt einige Uebelstände. Es ist nicht leicht zu beobachten, ob das Quecksilber in den beiden Schenkeln des Manometers wirklich gleich hoch steht, und es wird durch diese Unsicherheit die genaue Messung des Gasvolumens beeinträchtigt. Hat sich die Temperatur und der Druck der Atmosphäre einigermaßen geändert, so muss man vorher die Gummiverbindung zwischen Compensationsrohr und Manometer erst lösen, damit nicht diese Aenderung das Arbeiten unbequem macht. Das

¹⁾ Diese Berichte XX, 2340.

Ueberführen des in einem Manometerschenkel befindlichen Gases in die Bürette führt zu Fehlern, wenn die Bürette beinahe ganz mit Gas gefüllt ist. Man muss dann die mit der Bürette durch einen Gummischlauch verbundene Niveaokugel soweit senken, dass das Gas bis in den Gummischlauch tritt. Hier bleiben nachher leicht einige Gasblasen zurück.

Ich habe in letzter Zeit bei meinen Gasuntersuchungen einen ähnlichen Apparat verwandt, bei dem diese Uebelstände jedoch vermieden sind. Die Compensationsvorrichtung schliesst sich mehr an die von Pettersson ursprünglich gegebene Form an. Der oben an der Bürette *B* befindliche Hahn *b* hat die aus der Figur ersichtliche Art der Bohrung und ermöglicht die Communication der Bürette mit den beiden seitlichen capillaren Ansatzröhren. Von diesen ist die eine aufwärtsgebogen und führt zu dem Differentialmanometer *M*, während die andere durch einen übergeschobenen Gummischlauch mit einer Pipette verbunden werden kann. Ausserdem kann das Manometer durch Hahn *b* mit dem senkrechten Ansatzrohr des letzteren und mit der äusseren Luft in Communication gesetzt werden.

Das Compensationsrohr *C* ist oben mit dem Schwanzhahn *a* versehen, welcher eine aus der Figur ersichtliche eigenthümliche Bohrung hat. Je nach der Stellung dieses Hahns communiciren *C* und *M* miteinander oder mit der äusseren Luft, oder sie sind beide abgeschlossen. Das Manometer *M* mit dem Flüssigkeitstropfen sitzt dicht auf den beiden aufwärts gebogenen seitlichen Ansatzröhren der Hähne *a* und *b* und ist mit denselben durch übergeschobene Gummistücke gasdicht verbunden. *C*, *B* und *M* werden durch eine Klemme *K* gehalten. Bürette und Compensationsrohr befinden sich in einem mit Wasser gefüllten Glaszylinder, der unten durch einen Gummistopfen geschlossen ist. Die Bürette geht durch den Stopfen hindurch und ist durch einen Gummischlauch mit dem Rohr *C* verbunden. Dasselbe enthält einen einfachen Durchgangshahn und ist in einem Holzklötzchen befestigt. Der Gummischlauch kann durch eine Schraubeklemme *E* behufs genauer Einstellung des Flüssigkeitsfadens in *M* zusammengepresst werden. An das Rohr *C* schliesst sich noch ein längerer Gummischlauch an, welcher zu einer Niveaokugel *N* führt. Als Absperrflüssigkeit wird in dem Apparate Quecksilber verwandt. Die Messung der Gase wird genau in der von Pettersson angegebenen Weise vorgenommen. Die Bürette ist mit einer 600 mm langen Millimetertheilung versehen. Die Ablesung geschieht durch ein dicht davor aufgestelltes Ablesemikroskop von Schmidt und Haensch, welches eine sichere Einstellung von 0.05 mm gestattet. Die von mir gebrauchten Pipetten weichen in der Form etwas ab von denen Hempel's. Die Pipettenkugel *P* hat eine horizontale Ausgangscapillare mit capillarem Dreiweghahn *C* und geht unten in ein weites



Glasrohr mit einfachem Durchgangshahn *d* über. Dieses ist durch einen Gummischlauch mit der Niveaokugel *O* verbunden. Die Pipette ist mit Quecksilber gefüllt. In dieselbe kann durch Senken von *O* leicht und schnell eine bestimmte Menge Reagenz durch das Schwanzstück von *C* eingeführt werden. Ebenso leicht kann das Reagenz auch wieder herausgebracht werden. Nur bei der für rauchende Schwefelsäure bestimmten Pipette, welche ganz von dieser angefüllt ist, ist *O* mit *P* fest durch eine Glasröhre verbunden.

Mit dem Hahn *d* kann man bei der Ueberführung des Gases von *P* nach *B* leicht das Steigen des Flüssigkeitsspiegels in *P* so reguliren, dass das Reagenz *f* nur bis zum Hahn *C* steigt, und dass in diesem Momente eine sichere Absperrung erfolgen kann. In Betreff der Hähne mit den capillaren Ansatzröhren möchte ich noch bemerken, dass meistens die Capillarröhren mit einer kegelförmigen Erweiterung an das Hahngehäuse angesetzt sind. Solche Hähne haben einen zu grossen schädlichen Raum und geben zu nicht unbedeutenden Fehlern Veranlassung. Nur von Geissler in Bonn habe ich Hähne erhalten können, welche diesen Fehler nicht zeigten ¹⁾.

2. Explosionsfreie Verbrennung von Gasen.

Bei der Untersuchung von Gasgemischen bleibt nach Wegnahme der leicht direct absorbirbaren Bestandtheile gewöhnlich ein Rest, welcher aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff besteht. In der technischen Gasanalyse bestimmt man auch noch das Kohlenoxyd durch Absorption mit Kupferchlorürlösung, jedoch fällt diese Bestimmung in Folge der lockeren Bindung des Kohlenoxyds nicht sehr genau aus ²⁾. Wasserstoff findet man nach Zumischung von überschüssiger Luft durch Verbrennung in einer Capillaren mit Palladiumasbest ³⁾. Ist hierbei viel Wasserstoff vorhanden, oder ist der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff nicht hinreichend durch Stickstoff verdünnt, oder wird die Capillare zu stark erhitzt, so verbrennt häufig gleichzeitig eine geringe Menge Methan. Letzteres Gas wird meistens nach der Explosionsmethode bestimmt. Die Anwendung derselben ist nicht sehr bequem, da das Verhältniss der brennbaren Gase zu dem der nicht brennbaren sich in bestimmten Grenzen bewegen muss. Ist dieses zu gross, so besteht die Gefahr der Zertrümmerung der Apparate und theilweisen Oxydation des Stickstoffs, ist es dagegen zu klein, so ist die Verbrennung unvollkommen oder tritt gar nicht ein. Im ersten Falle ist eine Zumischung von Stickstoff in Form von Luft

¹⁾ Die beschriebenen Apparate sind in bekannter guter Ausführung von Dr. Muencke, Berlin NW., Luisenstrasse 58, zu beziehen.

²⁾ Diese Berichte XX, 2752; XXI, 2158.

³⁾ Winkler, Technische Gasanalyse S. 86.

nöthig, im zweiten von Knallgas. In Folge dieses Umstandes kann immer nur ein geringes Volumen des brennbaren Gases zur Untersuchung verwandt werden, so dass die unvermeidlichen Beobachtungsfehler die Resultate der Analyse sehr merkbar beeinflussen. Ausserdem muss man auch die Zusammensetzung des Gases bereits annähernd kennen, um danach die Explosionsverhältnisse zu wählen. In der exacten Gasanalyse über Quecksilber werden die oben genannten 4 Gase nur durch Explosion bestimmt. Die Methode erfordert aber Uebung und ein sehr sorgfältiges Arbeiten, um zuverlässige Resultate zu liefern.

In seinem Buche über die Untersuchung der Industriegase stellt Cl. Winkler es als ein für den Gasanalytiker erstrebenswerthes Ziel hin, die Verpuffungsmethode gänzlich zu vermeiden. Aus diesem Bestreben sind die Methoden der explosionsfreien Verbrennung von Wasserstoff unter Anwendung von Palladium hervorgegangen, wie sie von Bunte, Hempel und Cl. Winkler beschrieben sind. In einzelnen Fällen, wie bei der Untersuchung von Schlagwettern, hat man dasselbe Ziel beim Methan erreicht. Dieses wird vermittelt einer durch den elektrischen Strom glühend gemachten Palladiumspirale explosionslos verbrannt. Cl. Winkler¹⁾ bestimmt Methan durch Verbrennung mit glühendem Kupferoxyd und Absorption der gebildeten Kohlensäure durch titrirte Barytlauge; ich glaube aber, dass diese Methode zu umständlich ist, um allgemeine Anwendung bei der Gasuntersuchung zu finden. Hempel²⁾ erhielt ungenügende Resultate bei Versuchen mit Kupferoxyd und Palladiumschwamm, welche in einer Röhre zum Glühen erhitzt wurden.

Bei allen diesen Methoden der Verbrennung ohne Explosion muss der nöthige Sauerstoff in verdünnter Form angewendet werden, weil sonst Verpuffung eintritt, selbst bei Anwendung von Palladium.

Vor längerer Zeit hatte Orsat³⁾ an seinem bekannten Apparate zur technischen Gasanalyse eine Capillarröhre aus Platin angebracht, in welcher Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe nach Zumischung von Luft durch Erhitzung der Röhre verbrannt werden sollten. Diese Einrichtung fand keine Verbreitung, weil nur ein kleines Volumen des brennbaren Gases in Folge des hinzugefügten Stickstoffs verbrannt werden konnte, und weil die Verbrennung von Kohlenwasserstoffen nur vollständig war, wenn gleichzeitig eine gewisse Quantität Wasserstoff vorhanden war. Die Resultate waren sehr unzuverlässig und unbrauchbar. Cl. Winkler bemerkt noch zu dieser Methode, im Falle man statt der Luft reinen Sauerstoff verwenden wolle, dass die Anwendung reinen Sauerstoffs zum Verbrennen der Kohlenwasser-

¹⁾ Technische Gasanalyse S. 93.

²⁾ Neue Methoden zur Analyse der Gase S. 70.

³⁾ Cl. Winkler, Industriegase II. Bd., S. 198.

stoffe in der capillaren Platinröhre sehr leicht Anlass zu Explosionen geben dürfte, wie denn auch die bekannte Durchlässigkeit des glühenden Platins für Gase vielleicht in Betracht gezogen werden muss.

Ich habe nun die Möglichkeit einer Gasverbrennung in capillaren Platinröhren von Neuem einer Prüfung unterzogen. Nur wenn es möglich war, reinen und nicht durch Stickstoff verdünnten Sauerstoff zu verwenden unter gleichzeitiger Vermeidung der Explosionsgefahr, konnte eine solche Methode nennenswerthe Vortheile bieten, nämlich die Verbrennung eines grösseren als des bisher gebräuchlichen Gasvolumens, Fortfall der Einhaltung gewisser Grenzen der Explosionsfähigkeit und Vermeidung der Zumischung von Stickstoff, welcher in der Laboratoriumsluft in mehr oder minder wechselnder Menge vorhanden ist und bei genauen Analysen einer besonderen Feststellung bedarf. Den bequemsten Weg zur Darstellung von reinem Sauerstoff dürfte wohl die Elektrolyse bieten. Der hierzu von F. Fischer¹⁾ empfohlene Apparat von Hofmann ist jedoch mit einiger Vorsicht zu gebrauchen, da beim Beginn der Zersetzung des Wassers Wasserstoff und Stickstoff, welche mechanisch gelöst sind, ausgetrieben werden.

Zu den Verbrennungsversuchen wurden zuerst 20cm lange Platinröhren verwandt, welche ungefähr 1 mm dick und $\frac{1}{3}$ mm weit und an den Enden in Schlauchstücke von Messing eingelöthet waren. Die Röhren werden durch dickwandige Gummischläuche zwischen die Ausgangscapillaren der oben beschriebenen Bürette und Pipette geschaltet und durch einen untergesetzten Bunsenbrenner erhitzt. Letzterer hatte behufs Ausbreitung der Flamme den bekannten fächerförmigen Aufsatz, so dass es möglich war, den mittleren Theil der Röhre auf eine Länge von 5 bis 6 cm zum Glühen zu bringen. Wasserstoff, gemischt mit reinem Sauerstoff konnte in einer solchen Röhre verbrannt werden, ohne dass jemals Explosion eintrat, selbst wenn nur wenig mehr Sauerstoff vorhanden, als zur Verbrennung erforderlich war. Diese dünnen Platinröhren zeigten aber den Uebelstand, dass sie leicht undicht wurden oder überhaupt von Anfang an nicht dicht waren. Ein galvanischer Goldüberzug schaffte nur für kurze Zeit Besserung, da sich das Platin mit dem Gold vollkommen legirte und nach einigem Erhitzen eine krystallinische rissige Structur bekam. Die Undichtigkeiten waren meistens so gering, dass man kein Aufsteigen von Blasen bemerken konnte, wenn die Röhren an einem Ende verschlossen, in Wasser getaucht und dann mit stark gepresster Luft gefüllt wurden. Die Bläschen zeigten sich nur, wenn das Füllen mit comprimierter Luft vor dem Eintauchen in Wasser stattfand. War die Luft in den Röhren verdünnt, so genügte häufig ein Ueberfahren mit dem ange-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2551.

nächsten Finger, um dieselben für längere Zeit dicht erscheinen zu lassen.

Am sichersten lässt sich die Prüfung auf Dichtigkeit in der Weise ausführen, dass man das eine Ende der Röhre verschliesst und das andere mit der Pipette verbindet und durch mehrmaliges Heben und Senken der Niveaugugel unter entsprechender Stellung der Hähne die Luft in der Platinröhre soweit verdünnt, dass das Quecksilber in dem Capillarrohr der Pipette stehen bleibt, wenn die Niveaugugel 0.3 bis 0.4 m niedriger wie die Pipette gestellt wird. Man erhitzt dann die Platinröhre einige Zeit und beobachtet nach dem Erkalten, ob das Quecksilber zu seiner früheren Stellung zurückkehrt und diese längere Zeit beibehält.

Statt der dünnen Platinröhren wurden wegen des erwähnten Uebelstandes zu ferneren Versuchen stärkere gewählt von 2 mm Dicke und 0.7 mm Weite. Dieselben erwiesen sich zwar als dicht, gaben jedoch in Folge der weiteren Oeffnung häufig Anlass zu Explosionen, bei Wasserstoff nicht immer, regelmässig aber bei Methan. Es gelang die Explosionen vollkommen zu vermeiden, selbst bei Verbrennung von fast reinem Knallgas, als in die Platinröhre der ganzen Länge nach ein Palladiumdraht von solcher Dicke eingeführt wurde, dass er die Oeffnung fast ganz ausfüllte und sich nur mit leichter Reibung in dem Rohre bewegen liess. Diese Vorrichtung gewährte ausserdem den Vorthheil, dass der schädliche hohle Raum der Platinröhre und die dadurch hervorgerufenen Fehler bis auf ein Minimum reducirt wurden.

Es wurden nun zunächst Verbrennungsversuche mit reinem Wasserstoff gemacht, um zu sehen, ob auch bei Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff die bekannten Diffusionserscheinungen, welche wohl nur bei diesem Gase zu erwarten waren, sich zeigen würden.

	I.	II.
Volumen des angewandten Wasserstoffs	52.343	53.125 pCt.
» nach Zusatz von Sauerstoff	95.332	98.270 »
» nach der Verbrennung	16.880	18.615 »
Also Contraction	78.452	79.655 »
Wiedergefunden an Wasserstoff	52.301	53.103 »
Differenz	0.042	0.022 »

Die Differenzen sind so klein, dass sie auf Beobachtungsfehler oder eine geringe Verunreinigung des Wasserstoffs zurückgeführt werden können. Eine Reihe ähnlicher Analysen bestätigte die gefundenen Resultate. Dass kein Verlust an Wasserstoff eintritt, trotzdem dieser sehr leicht diffundirt, ist vielleicht darin begründet, dass die Diffusion mit einer Verdichtung auf der Oberfläche des Platins

beginnt und dieser verdichtete Wasserstoff sehr leicht verbrennungsfähig ist. Beim Erhitzen der Platinröhre kommt die Leuchtgasflamme mit derselben in Berührung, und es wäre möglich gewesen, dass unverbrannter Wasserstoff aus der Flamme in die Röhre hätte hineindiffundiren können. Das Volumen von mehrfach durchgeleitetem Sauerstoff blieb jedoch constant.

Behufs Prüfung der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wurden Versuche mit Methan gemacht, weil dieses sehr schwer verbrennlich ist. Dasselbe wurde dargestellt durch Erhitzen von Natriumacetat mit Natronkalk und enthielt nach der Behandlung mit Kali, rauchender Schwefelsäure und Kaliumpyrogallat ausser Methan noch eine geringe Menge Wasserstoff und Stickstoff.

Wurde die Platinröhre auf dunkle Rothglut erhitzt, so blieb das durchgeleitete Gemenge von Methan und Sauerstoff fast unverändert. Bei Erhitzung auf helle Rothglut, in welchem Falle die fächerförmige Flamme die Röhre eben berührte, trat dagegen Verbrennung ein und erforderte zur Vollendung je nach der Menge des Methans ein zwei- bis dreimaliges Hin- und Herleiten des Gases. Letztere Operation nahm jedesmal 3—4 Minuten in Anspruch, die ganze Verbrennung also ungefähr eine Viertelstunde. Diese Zeit könnte vielleicht etwas lang erscheinen, ich möchte jedoch darauf aufmerksam machen, dass auch die Verbrennung von Wasserstoff in einer Verbrennungscapillare mit Palladiumasbest, namentlich wenn diese schon einige Male gebraucht ist, nicht so sehr rasch erfolgt, und dass besonders die letzten Antheile nur langsam verbrennen.

Es wurde in der Weise operirt, dass eine abgemessene Menge Methan und Sauerstoff in eine Pipette übergeführt und das gut durchgeschüttelte Gemisch so lange durch die glühende Platinröhre zwischen Bürette und Pipette hin- und hergeleitet wurde, bis keine Volumverminderung mehr eintrat. Die Contraction und Kohlensäure wurde in bekannter Weise bestimmt. In dem Gasreste wurde behufs Feststellung des Stickstoffs im Methan der nicht verbrauchte Sauerstoff bestimmt entweder durch Absorption mit Kaliumpyrogallat oder häufiger, da das Volumen des übrig bleibenden Stickstoffs nur gering war und nicht besonders bequem und genau in dem oberen, nicht cylindrischen Theile der Bürette gemessen werden konnte, durch Verbrennung mit überschüssigem Wasserstoff in einer Verbrennungscapillare mit Palladiumasbest. Diese Operation ist aber nicht immer so gefahrlos, wie sie meistens beschrieben wird; besonders wenn der Wasserstoff nicht in bedeutendem Ueberschusse vorhanden ist. Es tritt dann häufiger Explosion ein. Dieser Uebelstand wurde vermieden, als in die Capillare zu beiden Seiten des Palladiumasbestes Platindrähte eingeführt wurden, welche beinahe die Oeffnung des Rohres ausfüllten.

Es wurde bei den Versuchen mit Methan gefunden:

1. Ein Gemenge von

43.148 Methan (CH_4 , H_2 und N_2),
 99.821 Sauerstoff,
 ergab 83.654 Contraction,
 41.090 Kohlendioxyd,
 1.010 Stickstoff,
 mithin 42.138 brennbares Gas.

Nimmt man an, dass das brennbare Gas aus Methan, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand, ähnlich wie es Bunsen¹⁾ bei dem von ihm angeführten Beispiele der Analyse von Methan gethan hat (I), oder nur Methan und Wasserstoff enthielt (II) [$\text{CH}_4 = V_{\text{K}}$, $\text{H}_2 = \frac{2}{3}(V_c - 2V_{\text{K}})$], so ergibt die Rechnung:

	I.	II.	Differenz
Methan	41.024	41.090	0.066
Wasserstoff	1.048	0.983	0.065
Kohlenoxyd	0.066	—	0.066
Stickstoff	1.010	1.075	0.065

2. Bei einem Methan anderer Darstellung wurden folgende Zahlen erhalten:

42.547 Methan ($\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$),
 99.173 Sauerstoff,
 81.982 Contraction,
 40.088 Kohlendioxyd, also
 40.088 Methan,
 1.204 Wasserstoff.

Eine directe Bestimmung des Wasserstoffs durch Verbrennung desselben nach Winkler mit überschüssiger Luft in einer Verbrennungscapillare mit Palladiumasbest ergab, auf ein gleiches Volumen Gas, 42.547, berechnet 1.219 Wasserstoff, also eine Differenz zwischen beiden Methoden von 0.015.

3. Um zu sehen, ob die Verbrennung auch vollständig sei, wenn der Sauerstoff stark durch Stickstoff verdünnt war, wurde eine geringe Menge des unter No. 2 angegebenen Methans mit viel Luft gemischt und verbrannt. Es wurde erhalten:

6.089 Methan,
 98.655 Luft gaben
 11.802 Contraction,
 5.748 Kohlendioxyd.

Die Berechnung aus diesen Daten (I) und denen der vorher angeführten Analyse (II) ergibt:

	I.	II.	Differenz
Methan	5.748	5.738	0.010
Wasserstoff	0.204	0.172	0.032

¹⁾ Gasometrische Methoden, 2. Aufl. pag. 129.

Eine Reihe ähnlicher Analysen hatte denselben Erfolg und bestätigte die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Methode, Gase in einem Capillarrohr aus Platin zu verbrennen.

Die beschriebene Methode wird am vortheilhaftesten in der Gasanalyse in der Weise verwandt, dass man Kohlendioxyd, schwere Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff direct absorbirt und dann einen Theil des aus Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Stickstoff bestehenden Restes mit überschüssigem reinem Sauerstoff mischt und der Verbrennung unterwirft. Die gefundene Contraction, das Kohlendioxyd und der nicht verbrauchte Sauerstoff geben die vollständigen Daten zur Berechnung.

Eine Probe Leuchtgas wurde in dieser Weise einer doppelten Analyse unterzogen. Es wurde gefunden:

	I.	II.
Kohlendioxyd	2.635	2.472
Schwere Kohlenwasserstoffe	4.238	4.222
Sauerstoff	0.331	0.261
Kohlenoxyd	8.023	8.072
Methan	31.569	31.708
Wasserstoff	50.291	50.381
Stickstoff	2.913	2.884

Das zur zweiten Analyse verwandte Gas hatte sich durch Aufbewahren in einer feuchten Pipette über Quecksilber in dem Gehalte der 3 zuerst angeführten Bestandtheile, welche in nicht unmerklicher Menge in Wasser löslich sind, etwas verändert, so dass auch bei den durch die Verbrennungsmethode bestimmten Gasen die Differenzen grösser erscheinen, wie sie durch die Methode selbst begründet sind. Berechnet man aus beiden Analysen die procentische Zusammensetzung der durch Verbrennung bestimmten Gase, so findet man:

	I.	II.	Differenz
Kohlenoxyd	8.645	8.676	0.031
Methan	34.020	34.078	0.058
Wasserstoff	54.196	54.146	0.050
Stickstoff	3.139	3.100	0.039
	100.000	100.000	

Zur Beurtheilung der Brauchbarkeit der Methode füge ich noch hinzu, dass die sämtlichen mitgetheilten Analysen die ersten jeder Gattung sind, welche ich in der beschriebenen Weise ausgeführt habe, und dass nicht die am besten stimmenden ausgewählt sind.

Berlin, den 12. November 1888. Städtische Gaswerke.

594. Richard Anschütz: Ueber Reissert's Pyranilpyroinsäure u. s. w.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. November.)

In einer kürzlich in diesen Berichten erschienenen »Antwort« hat Hr. Reissert ¹⁾ versucht seine von mir ²⁾ zurückgewiesenen Formeln der Pyranilpyroinsäure u. s. w. zu retten. Er leitet seine »Antwort« an mich durch folgenden Satz ein: »Hr. Anschütz führt eine Reihe von Gründen an, welche ihn zu einer von der meinigen abweichenden Ansicht über die Constitution der Pyranilpyroinsäure 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 Pyranilpyroinsäureformel aufstellte, u. s. w.« Offenbar hatte Hr. Reissert den Schluss seiner Abhandlung noch nicht bedacht, als er den Anfang verfasste. Einer meiner Hauptgründe gegen die Reissert'sche Auffassung war der Beweis der Identität der Dihydropyranilpyroinsäure mit Brenzweinanilsäure und Dihydropyranilpyroïn-lacton mit Brenzweinanil, Substanzen, deren Verschiedenheit Reissert früher ausdrücklich behauptete und die er am Schlusse seiner »Antwort« jetzt auch geneigt ist für identisch zu halten.

Es leuchtet ein, dass in den Ueberlegungen Reissert's die Erkenntniss der Identität dieser Verbindungen unmöglich zu einer Zeit eine Rolle gespielt haben kann, als er sie für verschieden hielt.

Ferner missversteht mich Hr. Reissert, wenn er sagt: »Zum Schlusse seiner Abhandlung bespricht Hr. Anschütz die Reduction der Pyranilpyroinsäure und hebt die Wahrscheinlichkeit der Identität der erhaltenen Reductionsproducte mit den aus Anilin und Brenzweinsäure entstehenden und als Brenzweinanilsäure und als Brenzweinanil bekannten hervor.« Nicht nur auf die Wahrscheinlichkeit der Identität habe ich hingewiesen, sondern den sicheren, experimentellen Beweis erbracht, dass die drei von mir untersuchten Brenzweinanilsäuren verschiedener Darstellung, unter denen sich die Dihydropyranilpyroinsäure befand, identisch sind, weil sie gleiche physikalische Eigenschaften und gleiches Verhalten gegen Reagentien zeigen.

Für gänzlich verfehlt halte ich Reissert's Interpretation der Entstehung von Citraconanil (Pyranilpyroïn-lacton) beim Erhitzen von β -Anilidobrenzweinsäure. Bereits Michael hat darauf aufmerksam gemacht, dass β -Anilidosäuren beim Erhitzen auf hohe Temperatur

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1942.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 246, 115.

leicht Anilin abspalten. Aus der β -Anilidobrenzweinsäure wird ausser Anilin auch Wasser abgespalten und auf das so entstandene Citraconsäureanhydrid wirkt das Anilin ein, wodurch die Bildung von Mesaconanilsäure und daraus die Bildung von Citraconanil veranlasst wird. Ich bin also durchaus nicht genöthigt, wie Reissert meint, eine Wanderung des Anilinrestes bei der Citraconanilbildung aus β -Anilidobrenzweinsäure anzunehmen. Die Bildung von Citraconanil (Pyranilpyroïn-lacton) aus Citraconsäureanhydrid und Anilin erfolgt meiner Meinung nach ganz analog der Bildung von Maleïnanil aus Maleïnsäureanhydrid und Anilin. Beide Anile verhalten sich ganz analog gegen Alkalien, sie gehen in Mesaconanilsäure und Fumaransäure über. Die Bildung der Mesaconanilsäure aus Citraconsäureanhydrid und Anilin in Chloroform- oder Aetherlösung steht in vollem Einklang mit der Bildung der Fumaransäure aus Maleïnsäureanhydrid und Anilin unter den gleichen Bedingungen, sowie mit der Bildung zahlreicher anderer Anilsäuren aus Anhydriden zweibasischer Säuren und primären aromatischen Basen. Nur die schwerst wiegenden, durch ganz abnormes Verhalten der Mesaconanilsäure bedingten Gründe könnten uns veranlassen ihr eine durch die Pyranilpyroïnsäureformel Reissert's ausgedrückte Constitution zuzuschreiben.

Hier sind wir allerdings auf dem Gebiet der Vermuthung angelangt, da wir einen Körper von der für die Pyranilpyroïnsäureformel charakteristischen Atomgruppierung nicht kennen und um uns ein Bild von dem voraussichtlichen Verhalten eines solchen zu machen auf Substanzen von theilweise ähnlicher Constitution zurückgehen müssen z. B. auf die Gottlieb-Michael'sche Pseudoitaconanilsäure¹⁾. Ich gehe auf die Vergleichung der Pyranilpyroïnsäure mit der Pseudoitaconanilsäure besonders gerne ein, einmal weil Reissert selbst die Verwandtschaft der beiden Säuren betont, dann aber auch weil wir bei der Itaconsäure vor kurzem die wahre Anilsäure kennen gelernt haben²⁾.

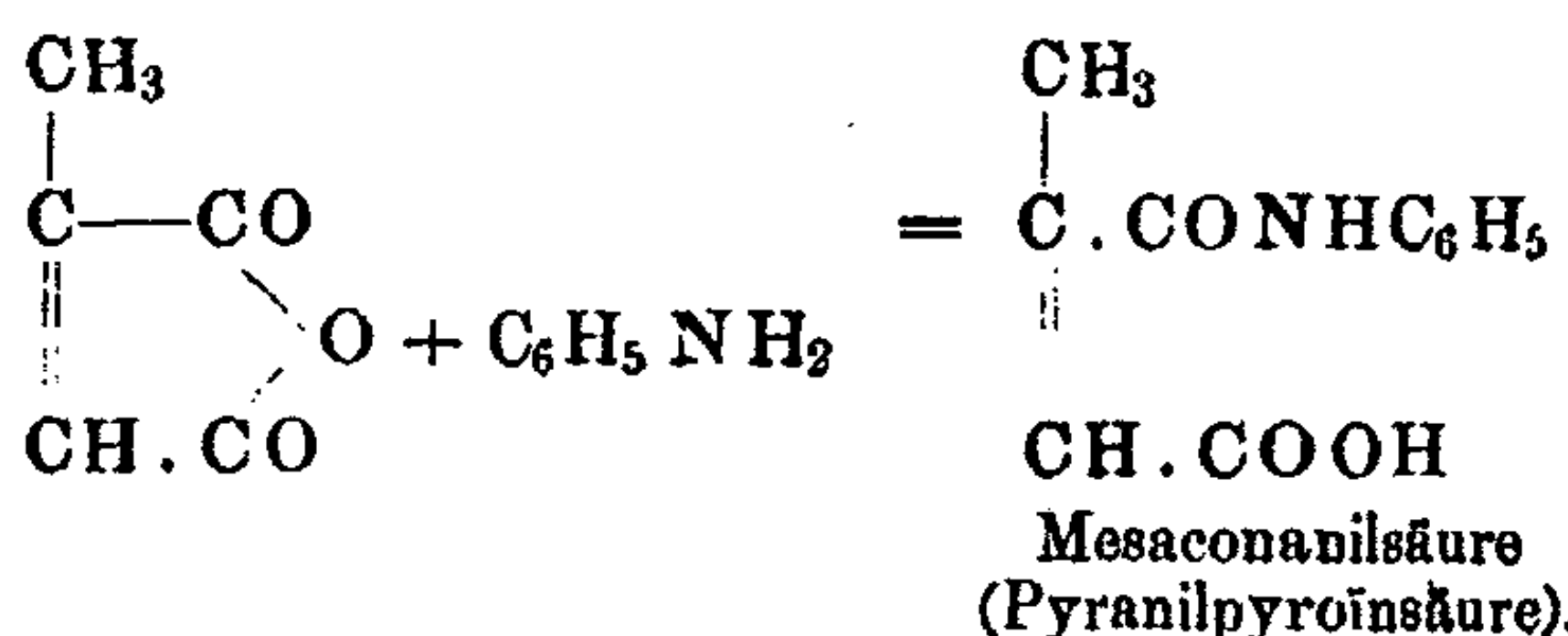
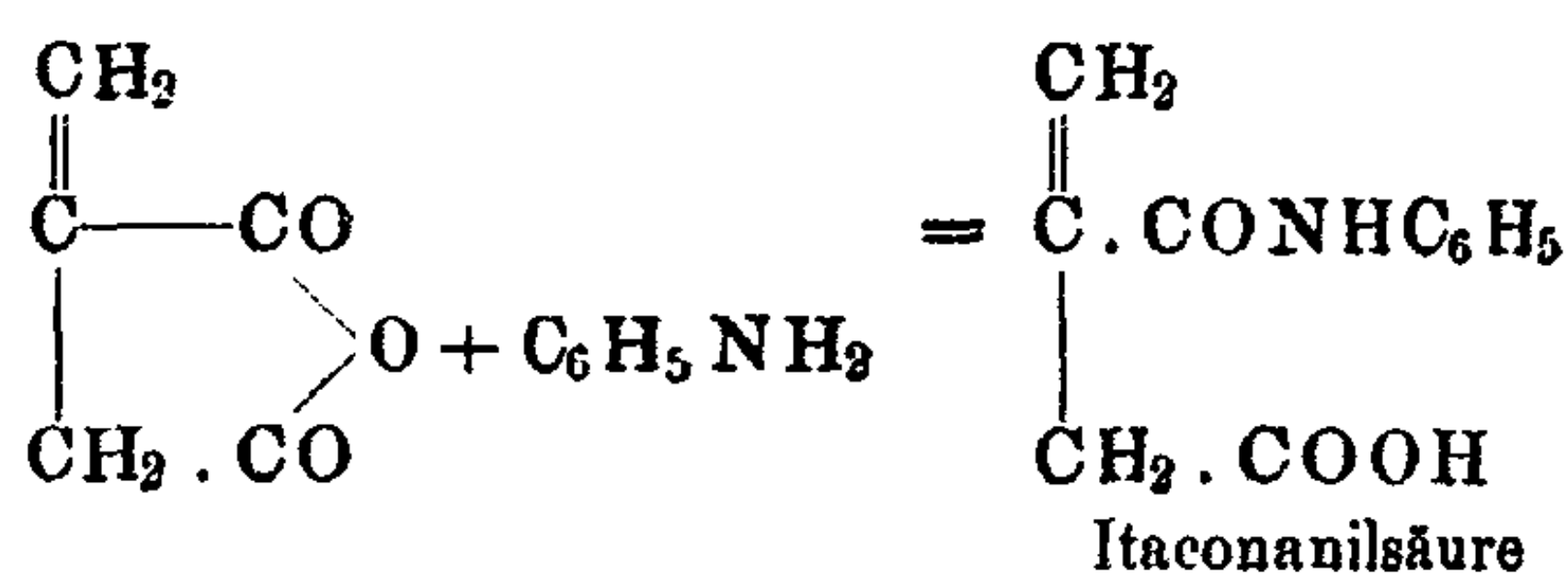
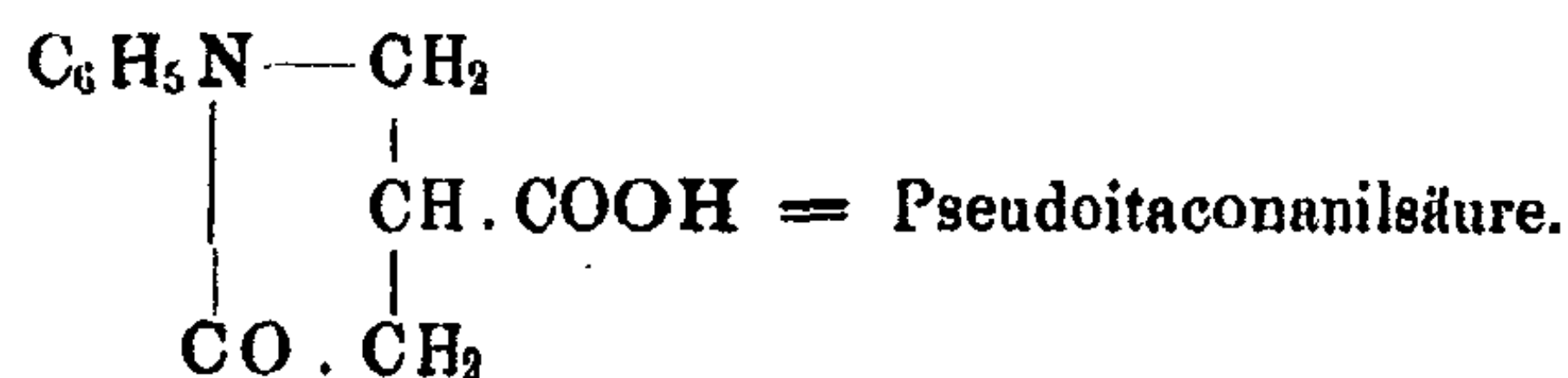
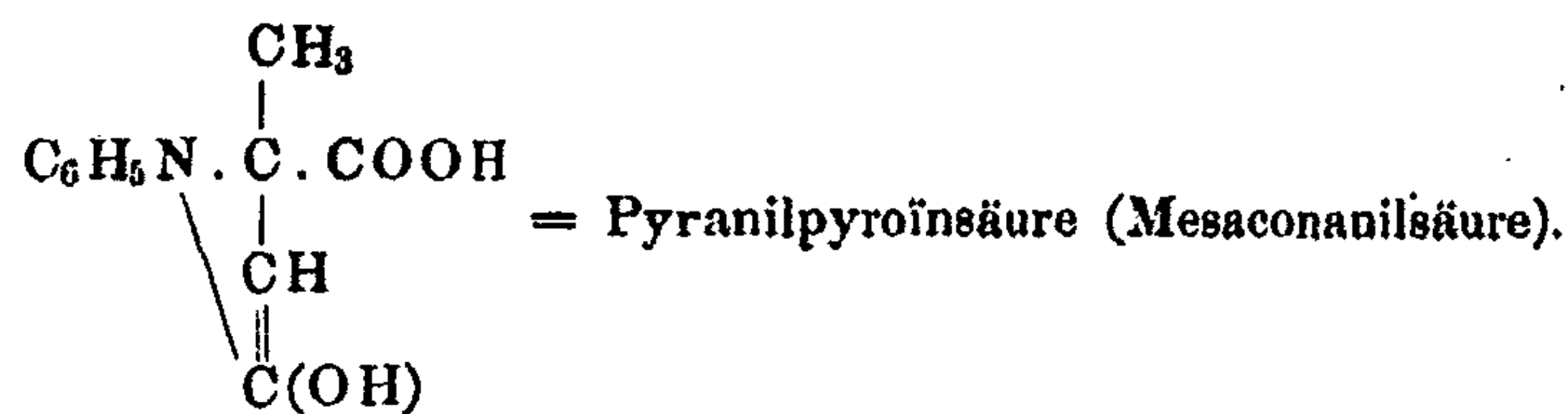
Es wirft sich also die Frage auf, verhält sich die Pyranilpyroïnsäure (Mesaconanilsäure) der Pseudoitaconanilsäure oder der wahren Itaconanilsäure analog. Die wahre Itaconanilsäure wurde bekanntlich durch Vermischen der Aether- oder Chloroform-Lösungen äquimolecularer Mengen Itaconsäureanhydrid und Anilin erhalten, ganz analog also wie sich die Mesaconanilsäure (Pyranilpyroïnsäure) aus Citraconsäureanhydrid und Anilin in Aether- und Chloroformlösung der Generatoren bildet.

Zum besseren Verständniss dieser Betrachtung setze ich die Pyranilpyroïnsäureformel Reissert's sowie die Pseudoitaconanilsäure-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 958.

²⁾ Diese Berichte XX, 3215.

formel hierher und lasse die Bildungsgleichungen für die Itaconanilsäure und die Mesaconanilsäure folgen:



Die Pseudoitaconanilsäure ist als Derivat einer der Phenylasparaginsäure homologen Säure dadurch von den wahren Anilsäuren ausgezeichnet, dass ihr Anilinrest wie bei den anderen der Asparaginsäure ähnlichen Säuren ungemein fest sitzt, er spaltet sich beim Erwärmen mit Kalilauge und Salzsäure nicht ab.

Die wahre Itaconanilsäure dagegen wird beim Erwärmen mit Kalilauge oder mit Salzsäure in Anilin und das Kaliumsalz der Itaconsäure resp. Anilinchlorhydrat und freie Itaconsäure verwandelt.

Wenn die aus Citraconsäureanhydrid und Anilin in Chloroform- oder Aetherlösung gebildete Säure der Pseudoitaconanilsäure analog constituirt wäre, wie es die Pyranilpyroinsäureformel ausdrückt, so hätte man erwarten sollen, dass sie auffallend beständig gegen Kalilauge und Salzsäure sein und durch diese Reagentien höchstens in β -Anilidobrenzweinsäure umgewandelt werden würde. Allein dies ist keineswegs der Fall, sondern die Mesaconanilsäure (Pyranilpyroinsäure) verhält sich gegen diese Reagentien genau wie die Fumaranilsäure, die wahre Itaconanilsäure, Succinanilsäure u. s. w., sie wird

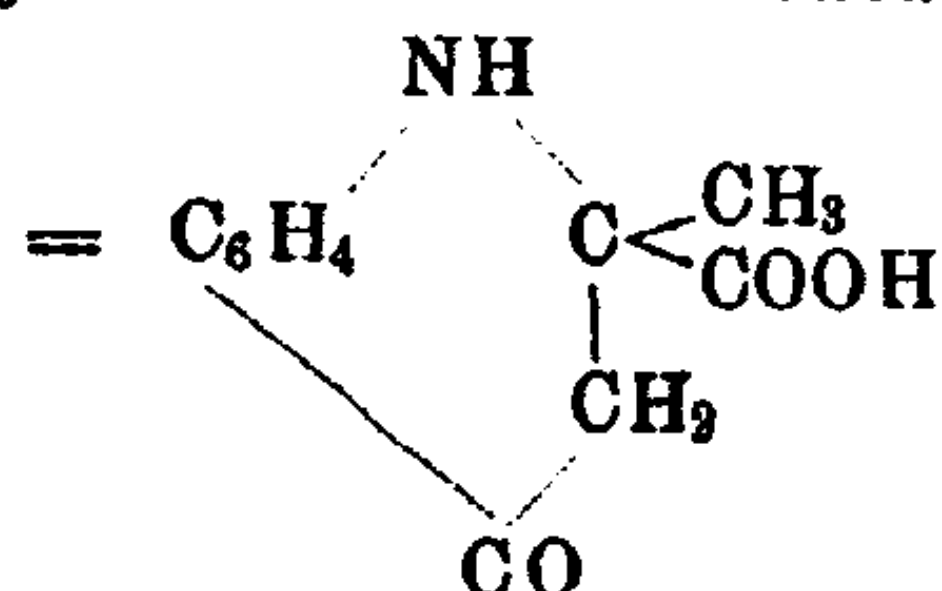
zerlegt in Anilin und Mesaconsäure. Bildung und Spaltung der Mesaconanilsäure sprechen entschieden gegen die Reissert'sche Pyranilpyroinsäureformel und für die Mesaconanilsäureformel. Dazu kommt noch die Reduction der Pyranilpyroinsäure (Mesaconanilsäure) zu Brenzweinanilsäure, von Pyranilpyroinlacton (Citraconanil) zu Brenzweinanil.

Es bliebe nur noch das Oxydationsproduct der Mesaconanilsäure (Pyranilpyroinsäure), die Oxanileessigsäure (Anilbernsteinsäure) zu erörtern. Allein meine Versuche in dieser Richtung sind noch nicht völlig abgeschlossen und so begnüge ich mich mit der Bemerkung, dass ich meine Ansicht in Bezug auf diese Säure völlig aufrecht erhalte. Dagegen habe ich mich einigermaßen erstaunt über die Art, wie Hr. Reissert die Oxydationsversuche der Pyranilpyroinsäure (Mesaconanilsäure) jetzt verwerthet. Er sagt nämlich darüber, nachdem er die anderen Thatsachen, welche je nach ihrer Interpretation zu Gunsten der Mesaconanilsäureformel oder der Pyranilpyroinsäureformel sprechen, einander gegenüber gestellt hat, Folgendes:

»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 Pyranilpyroinsäure einen anderen Weg einschlagen zu sollen, und fand, dass die Oxydation dieser Säure sich in der That als ein geeignetes Mittel erwies, um ihre Constitution festzustellen.«

Aus dieser Bemerkung geht hervor, dass Hr. Reissert jedenfalls die Oxydation der Mesaconanilsäure zu verschiedenen Zeiten zu verschiedenen Zwecken ausgeführt hat, denn vor einem Jahre, als er die Mesaconanilsäure noch nicht mit dem Namen »Pyranilpyroinsäure« ausgestattet hatte, hielt er dieselbe »bei näherer Untersuchung«¹⁾ für

γ -Ketotetrahydrochinaldincarbonensäure, $C_{11}H_{11}NO_3$:

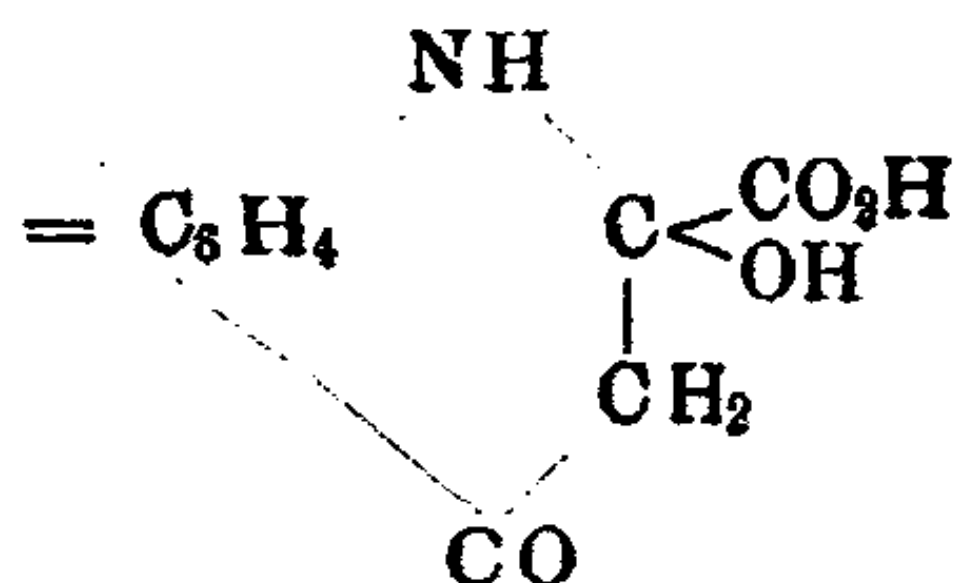


Das Citraconanil hielt er damals noch für »das innere Anhydrid dieser Säure«. Bei der Oxydation der γ -Ketotetrahydrochinaldincarbonensäure mit Kaliumpermanganat — eine Reaction, deren Ausführung zur Aufklärung der Constitution eines Chinolinderivates auf

¹⁾ Tageblatt der 60. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wiesbaden 1887, pag. 240 und 241.

der Hand lag — bildete sich nach Reissert »neben Oxanilsäure eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_4$ ¹⁾, welche die

γ -Keto- α -oxytetrahydrochinolin- α -carbonsäure



darstellt.«

So vor einem Jahr. Neuerdings hat sich die γ -Ketotetrahydrochinaldincarbonensäure in Pyranilpyroinsäure, die γ -Keto- α -oxytetrahydrochinolin- α -carbonsäure in Anilbernsteinsäure verwandelt und nun ist die Oxydation zu einem neuen Zweck ausgeführt worden. Jedenfalls ist die Entdeckung der Oxanilessigsäure (Anilbernsteinsäure) ein neues Beispiel dafür, dass manchmal eine aus grundfalschen Anschauungen unternommene Reaction, wie die von Reissert ausgeführte Oxydation der vermeintlichen γ -Ketotetrahydrochinaldincarbonensäure zu einem sehr interessanten und wichtigen Reactionsproduct führt, dessen Bildung man auf Grund der richtigen Ansicht von der Constitution des Ausgangskörpers kaum zu hoffen gewagt haben würde.

Im weiteren Verlaufe meiner Untersuchungen über die von Reissert beschriebenen Abkömmlinge und Umwandlungsproducte der Pyranilpyroinsäure habe ich mich neuerdings in Gemeinschaft mit Hrn. Ferdinand Hensel mit dem Desoxypyranilpyroinsäuredibromid und der Monobromdesoxypyranilpyroinsäure beschäftigt. Es hat sich dabei ergeben, dass die erstere Substanz überhaupt kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge wechselnder Mengen Tribromanilin und Brenzwein-*p*-bromanilsäure, die letztere Säure Brenzwein-*p*-bromanilsäure selbst ist. Die Bromirung verläuft bei der Brenzweinanilsäure (Dihydropyranilpyroinsäure) ganz analog wie bei dem Acetanilid, indem neben Brenzwein-*p*-bromanilsäure freies Tribromanilin entsteht. Das analytische und experimentelle Beweismaterial für diese Behauptungen wird an anderer Stelle zur Veröffentlichung gelangen.

¹⁾ loc. cit. ist die Formel $C_{10}H_9NO_3$ angegeben, offenbar in Folge eines Druckfehlers.

595. Arnold Reissert: Ueber die Constitution der Pyranilpyroinsäure und ihrer Derivate, Bemerkung zur vorstehenden Abhandlung des Hrn. Anschütz.

(Eingegangen am 17. November.)

Die vorstehende Mittheilung von Hrn. Anschütz bringt meiner Ansicht nach die in derselben behandelte Frage nach der Constitution der Pyranilpyroinsäure ihrer Lösung um keinen Schritt näher. Ich habe bereits früher hervorgehoben ¹⁾, dass der wichtigste Beweis für die Richtigkeit der von mir verfochtenen Ansicht auf der Erkenntniss der Constitution der Oxydationsproducte, der Anilbernsteinsäure resp. β -Anilpropionsäure, beruht, und gerade dieser Punkt ist von Hrn. Anschütz nicht discutirt worden. Ich habe das Studium der erwähnten Verbindungen wieder aufgenommen, um die Constitution derselben einer erneuten Prüfung zu unterziehen und die schwebende Frage endgültig zu entscheiden.

596. Emil Petersen: Fluorverbindungen des Vanadiums und seiner Analogen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. November.)

In diesen Berichten XXI, S. 586 Ref. wird über eine Abhandlung von A. Piccini und G. Giorgio über einige neue fluorhaltige Verbindungen des Vanadiums referirt, welche mich veranlasst schon jetzt die Hauptresultate einer grösseren Reihe von Untersuchungen über das Verhalten der Oxyde des Vanadiums und der analogen Oxyde zu Fluorwasserstoffsäure hier zu veröffentlichen. — Der ausführliche Bericht ist soeben in dänischer Sprache erschienen²⁾.

Zur Darstellung der folgenden Verbindungen bin ich von einer Lösung der betreffenden Oxyde in Fluorwasserstoffsäure ausgegangen (auch Vanadinesquioxid ist in diesem Lösungsmittel leicht löslich), die mit einer Lösung der verschiedenen Fluoride versetzt wird. Die Untersuchungen umfassen folgende Verbindungen:

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1944.

²⁾ Vanadinet og dets mermeste Analoger. En haonmenliguende Kemisk Undersøgehe. Kjöbenhavn 1888.

I. Von dem Sesquioxyd abgeleitet:

1. $V_2F_6, 6H_2O$; grosse, leicht lösliche, dunkelgrüne Rhomboëder.
2. $V_2F_6, 4KF, 2H_2O$; hellgrünes, schwer lösliches Krystallpulver.
3. $V_2F_6, 6NH_4F$; kleine, grasgrüne Regulär-Octaëder.
4. $Cr_2F_6, 6NH_4F$ ¹⁾; etwas dunklere grüne Regulär-Octaëder.
5. $Ti_2F_6, 6NH_4F$ ²⁾; kleine, rothviolette Regulär-Octaëder.
6. $Al_2F_6, 6NH_4F$; schwer lösliches, blendend weisses Krystallpulver.
7. $V_2F_6, 4NH_4F, 2H_2O$; smaragdgrüne, ziemliche grosse Krystalle von octaëdrischem Habitus, aber polarisirend.
8. $V_2F_6, 2NH_4F, 4H_2O$; dunklere grüne, lamellare Aggregate.
9. $V_2F_6, 5NaF, H_2O$; hellgrünes, schwer lösliches Krystallpulver.
10. $V_2F_6, 2CoF_2, 14H_2O$; kleine, dunkelgrüne, monokline Prismen.
11. $Cr_2F_6, 2CoF_2, 14H_2O$; rein dunkelgrüne, monokline Prismen.
12. $V_2F_6, 2NiF_2, 14H_2O$, grasgrüne, monokline Prismen.
13. $Cr_2F_6, 2NiF_2, 14H_2O$; smaragdgrüne, monokline Prismen.

Die vier letzten Verbindungen sind isomorph. Ausser den genannten krystallinischen Verbindungen habe ich das Hydrat und das in Essigsäure unlösliche Phosphat des Vanadiumsesquioxyds dargestellt, die Zusammensetzung aber nicht ermittelt. Die Verbindungen sind ein Beweis für die Analogie der Sesquiverbindungen von Vanadin mit denjenigen von Chrom und Eisen.

II. Dem Vanadindioxyd entsprechend:

14. $VOF_2, 3NH_4F$; kleine, blaue, fast reguläre Octaëder, aber polarisirend.
15. $VOF_2, 2NH_4F, H_2O$ ³⁾; grössere, dunkelblaue Prismen.
16. $4VOF_2, 7NH_4F, 5H_2O$; noch dunklere blaue, lamellare Aggregate.
17. $4VF_4, 2NH_4F, xH_2O$; kleine, blaugrüne Prismen, nur in starker fluorwasserstoffsaurer Flüssigkeit beständig.
18. $3VOF_2, 7KF$; hellblaues, schwerlösliches Krystallpulver.
19. $VOF_2, 2KF$; „ „ „
20. $3VOF_2, 8NaF, 2H_2O$; hellblaues, schwerlösliches Krystallpulver.

III. Von dem Pentoxyd abgeleitet:

21. $VOF_3, 2KF$; farbloses Krystallpulver.
22. $2VOF_3, 3KF, HF$; weisse, glänzende Prismen.
23. $VF_5, VOF_3, 4KF$; farblose Aggregate von sehr feinen Nadeln.

¹⁾ Früher dargestellt von Wagner, diese Berichte XIX, 396.

²⁾ Dargestellt von Piccini, Compt. rend. 97.

³⁾ Früher dargestellt von Baker, Journ. of the chem. Soc. Vol. 33.

24. VO_2F , 2KF; goldgelbe, glänzende, sechsseitige Prismen.
25. $2\text{VO}_2\text{F}$, 3KF; hellgelbe Prismen.
26. 5VOF_3 , $9\text{NH}_4\text{F}$, 3HF; farblose, mattglänzende Prismen.
27. VO_2F , 3 NH_4F ; grössere, strohgelbe Krystalle, wahrscheinlich rhombische Combination von ungefähr regulär-octaëdrischem Habitus.
28. $4\text{VO}_2\text{F}$, $7\text{NH}_4\text{F}$, HF; weisse, perlmutterglänzende Aggregate.
29. $2\text{Nb}_2\text{O}_5$, 3KF, $5\text{H}_2\text{O}$; glänzend weisses, schwerlösliches Krystallpulver.
30. Nb_2O_5 , KF, $3\text{H}_2\text{O}$; farblose Prismen.

Die beiden letzten Verbindungen bilden nach ihrer Art ein Analogon zu den von Ditte¹⁾ beschriebenen Verbindungen des Vanadinpentoxyds mit Fluorkalium, wie die Verbindungen von VO_2F zu dem von L. F. Nilson und Otto Pettersson²⁾ beschriebenen Salz: $3\text{Nb}_2\text{O}_5\text{F}$, 2KF.

Die Verbindungen 3, 14 und 27, welche in den zwei letzten bezw. ein oder zwei Sauerstoffatome für ein oder zwei Fluoratome in der ersten enthalten, sind nahezu isomorphe.

Die Verbindungen 14, 19 und 27 (deren Untersuchung ich seit einem Jahre vollendet habe) sind augenscheinlich mit den von Hrn. A. Piccini und G. Giorgio dargestellten identisch.

Ausserdem habe ich einige Versuche über die thermochemische Beziehung der Fluorwasserstoffsäure zu den Sesquioxyden von Eisen, Chrom und Vanadin gemacht. Für die Neutralisationswärme in verdünnter, wässriger Lösung habe ich gefunden:



Die Avidität der Fluorwasserstoffsäure dem Eisenoxydhydrat gegenüber ist dreimal grösser als die der Chlorwasserstoffsäure gefunden.

Ich behalte mir vor, später eine ausführlichere Mittheilung über diese Untersuchungen zu geben.

Kopenhagen, im November 1888.

¹⁾ Compt. rend. 105.

²⁾ Diese Berichte XX.

597. W. Palmaer: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Nitronaphtalin.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Nitronaphtalin hat Cleve als hauptsächliches Product die α -Nitronaphtalinsulfosäure ($\alpha^1 = \alpha^2$) erhalten, aber er hat nicht untersucht, ob andere isomere Säuren gleichzeitig entstehen. Unter Leitung des Hrn. Prof. Cleve habe ich deshalb die folgende Untersuchung ausgeführt:

Nitronaphtalin wurde mit 2 Theilen gewöhnlicher und 1 Theil rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt; nach 10 Stunden wurde das Gemenge in Wasser gegossen. Die α -Säure schied sich dabei grösstentheils krystallinisch aus. Die Mutterlauge wurde mit Kreide neutralisirt und die Lösung abgedampft. Beim Erkalten schieden sich Salze aus, welche sich als Calciumsalze der α - und der β -Säure erwiesen. Die Mutterlaugen der Calciumsalze wurden mit Kaliumcarbonat versetzt und die erhaltenen Kaliumsalze mittelst Phosphorpentachlorid in Chloride überführt. Durch Krystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Benzol, Ligroin, Aether, wurden zwei Chloride isolirt. Das eine schmolz bei 167° , das andere bei 126° .

Das bei 167° schmelzende Chlorid war in Eisessig schwerlöslich und bildete feine, gelbliche Krystallnadeln, die bei der Analyse ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2SO_2Cl$
C	44.89	44.20 pCt.
H	2.64	2.21 »
N	4.93	5.15 »
S	12.00	11.79 »
Cl	13.03	13.07 »

Durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser in verschlossenen Röhren wurde die Säure in äusserst leichtlöslichen Nadeln erhalten.

Der Aethylester, aus dem Silbersalz mit Jodäthyl dargestellt, bildete gelbe, dünne Nadeln, die bei $106-107^\circ$ schmolzen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2SO_2C_2H_5$
C	51.75	51.25 pCt.
H	4.42	3.91 »

Das Amid, aus Chlorid und Ammoniak erhalten, bildete kleine, gelblichweisse Nadeln mit Schmelzpunkt 223° .

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2SO_2NH_2$
N	11.11	11.11 pCt.

Bei Destillation eines Gemenges von Chlorid und Phosphorpentachlorid wurde ein bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin erhalten.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Cl_2$
Cl	35.30	36.04 pCt.

Alle diese Verhältnisse zeigen, dass das Chlorid der ϑ -Säure vorlag. Durch die folgende Zusammenstellung tritt dies deutlich hervor.

Schmelzpunkte der Derivate der

	von α -Nitronaphtalin durch Sulfoniren erhaltenen Säure	von Naphtalin- β -sulfosäure durch Nitriren erhaltenen Säure ¹⁾
Chlorid	167°	167°
Aethylester	$106-107^{\circ}$	106°
Amid	223°	222°
Dichlornaphtalin	61°	61°

Die ϑ -Nitronaphtalinsulfosäure ist somit eine α -Nitro- β -sulfosäure.

Weil die Salze der ϑ -Säure sehr wenig untersucht worden sind, habe ich die folgenden dargestellt.

Sämmtliche Salze wurden zwischen Fließpapier gepresst und alsdann analysirt.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6(NO_2)SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, bildet biegsame, in kaltem und heissem Wasser sehr leicht lösliche, gelbe Nadeln.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	12.97	13.00 pCt.
H ₂ O	3.46	3.00 »

Das Natriumsalz bildet sehr leichtlösliche, zu kugelförmigen Aggregaten vereinigte Nadeln.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6(NO_2)SO_3Ag$, krystallisirt in ziemlich leichtlöslichen, wohl ausgebildeten Nadeln, die bei 180° an Gewicht nicht abnehmen.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Ag	29.88	30.00 pCt.

Das Baryumsalz, $[C_{10}H_6(NO_2)SO_3]_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in weissen, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Nadeln, die bei 100° $2\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser und bei 180° noch 1 Molekül verlieren. Das wasserfreie Salz ist in 9.1 Theilen kochenden und 377 Theilen Wassers von $+17^{\circ}$ löslich.

¹⁾ Nach späteren Bestimmungen von Cleve.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	6.72	6.39 pCt.
H ₂ O bei 180°	8.97	8.95 »
Ba	19.11	19.46 »

Das Calciumsalz bildet lange, weiche, sehr leichtlösliche Nadeln.

Das Bleisalz, $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$, ist dem Baryumsalze ähnlich. Verliert bei 100° 2 Moleküle Wasser, bei 180° noch 1.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	5.05	4.71 pCt.
H ₂ O bei 180°	7.83	7.06 »
Pb	26.35	27.06 »

Das Magnesiumsalz, $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Mg} + 9\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in weichen, sehr leichtlöslichen Nadeln, welche bei 100° 8 Molekül Wasser und bei 180° noch 1 Molekül verlieren.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	20.35	20.87 pCt.
H ₂ O bei 180°	23.55	23.48 »
Mg	3.31	3.48 »

Das Mangansalz, $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Mn} + 10\text{H}_2\text{O}$, ist dem Magnesiumsalze sehr ähnlich; verliert bei 100° 8 Molekül Wasser, bei 180° noch 2.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	19.51	19.49 pCt.
H ₂ O bei 180°	23.47	24.36 »
Mn	9.94	9.84 »

Das Kupfersalz, $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Cu} + 8\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in leichtlöslichen, grossen, sehr wohl ausgebildeten, grünen Prismen, deren Endflächen zugespitzt sind. Das Salz verwittert an der Luft, verliert bei 100° 6 Molekül Wasser und bei 180° noch 2. In wasserfreiem Zustande ist es gelbbraun.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	14.79	15.19 pCt.
H ₂ O bei 180°	20.27	20.25 »
Cu	9.15	8.89 »

Das Zinksalz, $[\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Zn} + 10\text{H}_2\text{O}$, ist dem Magnesiumsalze sehr ähnlich; verliert bei 100° 8 Molekül Wasser und bei 180° noch 2.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O bei 100°	19.74	19.23 pCt.
H ₂ O bei 180°	23.72	24.03 »
Zn	8.31	8.68 »

Das bei 126° schmelzende Chlorid bildete derbe Krystalle, welche nach den krystallographischen Bestimmungen des Hrn. Bäckström — im Mineralogischen Institut der Stockholmer Hochschule ausgeführt — mit dem Chlorid der β -Nitronaphtalinsulfosäure identisch waren. Hr. Bäckström theilt mit:

»Krystalssystem: monosymmetrisch

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.9956 : 1 : 0.8308$

$\beta = 81^\circ 28'$

Beobachtete Formen:

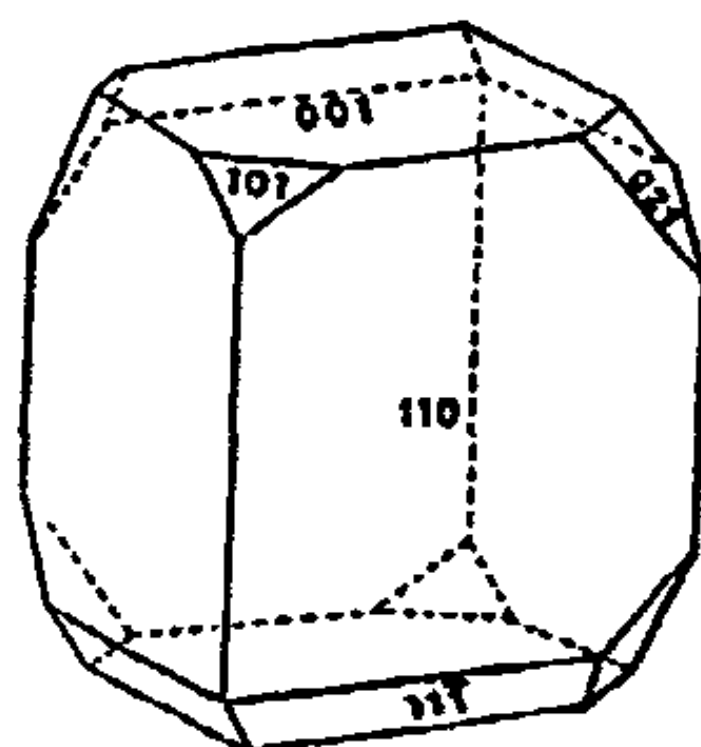
$oP(001)$; $\infty P(110)$; $2P \infty(021)$; $-P \infty(101)$ och $+P(\bar{1}11)$.

Letzte Form ist immer durch Resorption angegriffen und daher unsicher.

Winkel	Gemessen	Berechnet
$110 : \bar{1}10 = 89^\circ 6\frac{1}{2}'^*$		—
$001 : 110 = 83^\circ 56'^*$		—
$021 : 02\bar{1} = 62^\circ 38\frac{1}{2}'^*$		—
$001 : 101 = 36^\circ 27'$		$36^\circ 17' 30''$
$001 : \bar{1}11 = 57^\circ$ (ungefähr)		$55^\circ 2' 50''$

Die Krystalle haben einen würfelnähnlichen Habitus, indem die Domen nur untergeordnet auftreten.

Die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene; auf (001) tritt eine Axe fast senkrecht aus. Auf (110) macht eine Auslöschungsrichtung mit der Kante des ($\bar{1}10$) einen im stumpfen, ebenen Winkel (001) : ($\bar{1}10$) liegenden Winkel von etwa 31° .



Das Amid bildet gelblichweisse Nadelchen, die bei 184° schmelzen.

Der Aethylester bildet glänzende Nadeln, die bei 114—115° schmelzen.

Zusammenstellung der Schmelzpunkte der Derivate der

	aus α -Nitronaphtalin dargestellten Säure	durch Nitriren der β -Naphtalin- sulfosäure erhaltenen Säure (nach Cleve)
Chlorid	126°	125.5°
Aethylester	114—115°	114°
Amid	184°	180°

Die dritte aus α -Nitronaphtalin durch Sulfoniren erhaltene Säure ist somit mit der β -Nitronaphtalinsulfosäure identisch. Dies ist noch ein Beweis, dass die Nitrogruppe in der β -Nitronaphtalinsulfosäure die α -Stellung einnimmt.

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

598. P. T. Cleve: Ueber ϑ -Amidonaphtalinsulfosäure.

(Eingegangen am 7. November; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei der Nitrirung der Naphtalin- β -sulfosäure bilden sich wenigstens drei Nitrosäuren, welche man durch die verschiedene Löslichkeit der Baryumsalze annähernd trennen kann. Das leichtlöslichste Baryumsalz entspricht einer Säure, welche als ϑ -Nitrosulfonsäure bezeichnet ist. Diese Säure enthält die Nitrogruppe in der α -Stellung, weil die Säure nach Palmaer als Nebenproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf α -Nitronaphtalin erhalten worden ist.¹⁾ Durch die Phosphorchloridreaction giebt die ϑ -Nitrosäure das bei 61° schmelzende Dichlornaphtalin.

Die entsprechende Amidosäure habe ich früher zwar analysirt, aber nicht näher studirt. Sie enthält im krystallirten Zustande 1 Mol. Wasser. Sie giebt mit Basen Salze, welche grösstentheils leicht löslich sind und deren Lösungen sich an der Luft violett färben.

Das Kaliumsalz bildet dünne, sehr lösliche Schuppen.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$, bildet leicht lösliche, dünne Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Na	9.08	9.06 pCt.
H ₂ O	3.89	3.54 »

Das Ammoniumsalz krystallisirt in sehr leicht löslichen, dünnen Blättchen.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ca + 2H_2O$, ist leicht löslich und färbt sich rasch in der Luft. Man erhält das Salz gewöhnlich als ein undeutlich krystallinisches, gefärbtes Pulver.

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.58	7.69 pCt.
H ₂ O	7.33	6.92 »

¹⁾ Siehe vorhergehende Abhandlung.

Das Magnesiumsalz bildet eine sehr lösliche, undeutlich krystallinische Masse.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba$, ist ziemlich schwerlöslich und tritt in wasserfreien platten Nadeln auf.

	Gefunden	Berechnet
Ba	23.43	23.58 pCt.

Das Zinksalz, $(C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Zn + 4H_2O$, ist das am meisten charakteristische aller Salze. Es ist ziemlich schwer löslich und bildet gelbe, glänzende, wohl ausgebildete Nadeln, die in der Luft nicht verwittern. Es verliert alles Wasser bei 100—110°.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Zn	11.29	11.14	11.19 pCt.
H ₂ O	11.97	12.12	12.39 »

Das Bleisalz färbt sich in Lösung sehr rasch violett.

Das Silbersalz fällt als ein unlösliches, krystallinisches Pulver, welches sich rasch zersetzt.

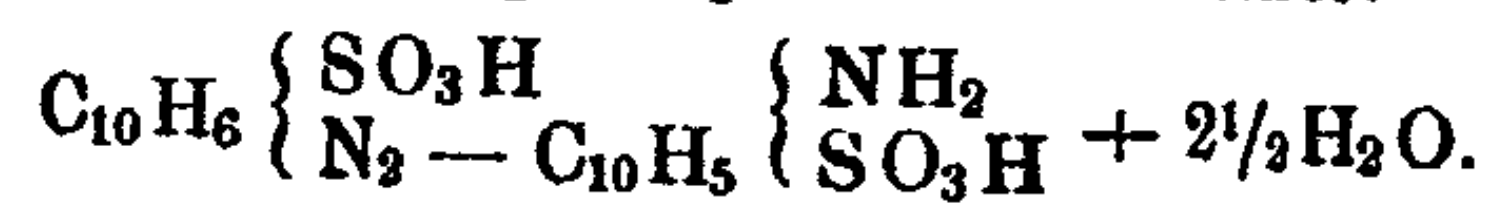
Die Diazosäure, $C_{10}H_6N_2SO_3$, erhält man bei Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf die wasserfreie, in absolutem Alkohol suspendierte Amidosäure. Sie bildet ein sehr rethfarbiges Pulver.

	Gefunden	Berechnet
N	11.81	11.97 pCt.

Behandelt man die Säure in wasserhaltigem Alkohol mit Stickstofftrioxyd, so bildet sich ein Azofarbstoff von intensiver violetter Farbe, welcher von alkalisch reagirenden Substanzen in braun verändert wird. Dieser Farbstoff ist in Wasser löslich und bildet, nach Verdampfen der Lösung canthariden-grüne, amorphe Massen. Die bei 100—110° getrocknete Verbindung gab bei der Analyse:

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	47.63	47.02	— pCt.
H	4.23	4.86	— »
N	8.43	8.34	8.43 »
S	12.72	12.62	— »

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel:



	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	47.81	47.32 pCt.
H	3.98	4.54 »
N	8.37	8.40 »
S	12.75	12.67 »
O	27.09	27.07 »

Die Verbindung ist sauer und giebt mit Baryt ein amorphes Salz, welches bei der Analyse 20.13 pCt. Baryum gab.

Das Amid, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2$, erhält man durch Kochen einer Lösung des Amids der Nitrosulfonsäure in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure. Das beim Erkalten auskrystallisirte jodwasserstoffsäure Salz löst man in Wasser und zersetzt mit Ammoniak. Das Amid bildet feine, gelbliche oder braungelbe Nadeln, welche schwer löslich sind. Schmelzpunkt 181° .

	Gefunden	Berechnet
C	54.22	54.05 pCt.
H	4.80	4.50 »
N	12.64	12.61 »
S	15.08	14.42 »

Das Amid ist basisch und giebt mit Säuren krystallisirte Salze. — Das chlorwasserstoffsäure Salz, $C_{10}H_6(SO_2.NH_2)NH_2HCl + H_2O$ bildet feine Krystallnadeln.

	Gefunden	Berechnet
Cl	12.78	12.81 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz, $C_{10}H_6(SO_2.NH_2)NH_2.HJ + H_2O$, bildet gelbliche, in Wasser und Alkohol lösliche glänzende Krystalle.

	Gefunden	Berechnet
C	33.64	32.64 pCt.
H	3.93	3.54 »
N	7.41	7.62 »
J	34.00	34.44 »
S	8.02	8.70 »
O	13.00	13.06 »
	100.00	100.00 pCt.

Durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das Amid bildet sich das Acetylderivat: $C_{10}H_6(NH.CO.CH_3)SO_2NH_2$.

Diese Verbindung krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen, radial gruppirten, weissen Nadeln, welche bei 213° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	53.97	54.53	54.54 pCt.
H	4.58	4.85	4.54 »
N	10.49	—	10.61 »
S	12.16	—	12.12 »

Das krystallisirte Amid verlor bei 100° 9.26 pCt. Wasser, entsprechend $1\frac{1}{2}$ Molekül Wasser oder 9.28 pCt.

Der Harnstoff, $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH.CO.NH_2 \\ SO_2.NH.CO.NH_2 \end{array} \right.$, bildet sich bei der Wechselwirkung des Kaliumcyanats und des schwefelsauren Salzes

des Amids. Er ist ein amorphes, in Wasser, Alkohol, Eisessig u. s. w. sehr schwer lösliches Pulver, welches sich in Natronlauge leicht löst und aus der Lösung durch Säuren gefällt wird. Schmelzpunkt 225°.

	Gefunden	Berechnet
C	46.43	46.75 pCt.
H	4.65	3.90 »
N	17.88	18.18 »
S	10.22	10.39 »
O	(20.82)	20.78 »

Amidothionaphtol mit Alkohol, $2 C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SH + C_2H_6O$. Durch Erhitzen des Amids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor in zugeschmolzenen Röhren erhält man silberglänzende, dünne Blätter des jodwasserstoffsäuren Salzes des Amidothionaphtols. Bei der Behandlung mit Ammoniak giebt dieses Salz klebrige Massen, und die Lösung setzt beim Verdampfen gelbliche Oeltropfen ab. Die Verbindung löst sich in Alkohol, die Lösung setzt aber bald schwer lösliche, farblose Nadeln ab, welche bei 127° zu einem beim Erkalten nicht fest werdenden Oel schmelzen. Die geschmolzene Masse geseht jedoch sogleich bei Zusatz von Alkohol. Die Krystalle verloren bei 110° 11.57 pCt. und die Formel fordert 11.62 pCt. Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
C	67.36	66.67 pCt.
H	6.09	6.07 »
N	7.50	7.07 »
S	16.20	16.16 »

Upsala, Universitäts-Laboratorium.

599. Paul Hellström: Ueber einige Derivate des α, β -Dichlornaphtalins.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Hr. Prof. P. T. Cleve hat ein Dichlornaphtalin beschrieben, welches bei 34.5° schmilzt und in charakteristischen, wohl ausgebildeten, rhombischen Tafeln krystallisirt¹⁾. Es ist, wie er nachgewiesen, ein α, β -Derivat.

Indessen waren schon vor seiner Arbeit zehn — die mit der allgemein angenommenen Naphtalinformel theoretisch mögliche Zahlen —

¹⁾ Diese Berichte XX, 1991.

Dichlornaphtaline beschrieben worden. Wenn diese Formel richtig ist, müssen also eins oder einige von diesen entweder eine Mischung von mehreren oder unter einander identisch sein. Das in Rede stehende Dichlornaphtalin ist indessen von den vorher beschriebenen Isomeren sehr verschieden; nur dem sogenannten α -Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 38°) nähert es sich hinsichtlich des niedrigen Schmelzpunktes. Und weil dieses einige Eigenthümlichkeiten zeigt, die schwierig zu erklären sind, wenn es als eine einheitliche Substanz angenommen wird, lag die Vermuthung nahe, dass dieses eine Mischung von jenem und einem anderen Isomeren wäre.

Eine Vermuthung, dass diese beiden Dichlornaphtaline identisch wären, ist auch von Reverdin und Noelting in ihrer neulich erschienenen Arbeit: »Sur la constitution de la Naphtaline et des ses dérivés«¹⁾ ausgesprochen worden.

Um diese Verhältnisse womöglich aufzuklären und gleichzeitig das neue Dichlornaphtalin näher zu charakterisiren, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Cleve einige Versuche angestellt, die hier mitgetheilt werden.

Verhalten zu Chlor. Während das α -Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 38°) leicht Additionsproducte mit Chlor giebt, ist es mir dagegen nicht gelungen von jenem Dichlornaphtalin ein solches zu erhalten. In eine wohl abgekühlte Lösung des Dichlornaphtalins in Chloroform wurde trockenes Chlorgas in raschem Strome eingeleitet. Beim Verdampfen des Lösungsmittels wurden indessen wohl ausgebildete, rhombische Tafeln erhalten, die bei 34° schmolzen und also unverändertes Dichlornaphtalin waren. Darnach wurde Chlorgas in geschmolzene Substanz eingeleitet; aber auch so konnte kein Chloradditionsproduct erhalten werden. Schon in dem Verhalten, dass dieses Dichlornaphtalin kein Additionsproduct mit Chlor giebt, zeigt sich also ein grosser Unterschied zwischen diesem und dem α -Dichlornaphtalin, welches leicht zwei Chloradditionsproducte giebt²⁾.

Versuche das α, β -Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 34.5°) in Eisessiglösung mit rother, rauchender Salpetersäure zu nitriren führten nicht zu befriedigenden Resultaten. Ein Product mit constantem Schmelzpunkte konnte nicht erhalten werden.

Ein besseres Resultat wurde bei der Nitrirung mit einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.45) und concentrirter Schwefelsäure erhalten. Das Dichlornaphtalin, welches unter lebhaftem Umschütteln zu der abgekühlten Nitrirungsflüssigkeit zugesetzt wurde, wurde mit bedeutender Wärmeentwicklung

¹⁾ Tableau I, No. 1.

²⁾ O. Widman: Om Naphtalins klorföreningar (Upsala 1877) p. 37.

zu einem rothen Oel gelöst, welches, nachdem die Nitrirungsflüssigkeit abgossen worden war, mit Wasser ausgewaschen und in warmem Aether gelöst wurde, aus welchem binnen kurzem eine dichte, gelbliche, noch etwas klebrige Substanz auskrystallisirte. Das erhaltene Product, welches in Aether äusserst schwer löslich war und deswegen nach mehrmaligem Auskochen mit Aether in Eisessig gelöst wurde, wurde nach dem Erkalten der Eisessiglösung schön krystallisirt erhalten und war, wie die Analysen zeigten, ein

Dinitrodichlornaphtalin, $C_{10}H_4 \cdot Cl_2 \cdot (NO_2)_2$.

Es ist sowohl in warmem wie in kaltem Aether sehr schwer löslich, wird aber von kochendem Eisessig sehr leicht gelöst, woraus es in kugelförmig angeordneten Aggregaten von feinen, platten, hellgelben Nadeln krystallisirt, die bei 169.5° schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	24.81	24.76 pCt.
N	9.71	9.75 »

Durch Zinn und starke Salzsäure wird es vollständig gelöst. Nachdem heisses Wasser zugesetzt und ungelöstes Zinn abfiltrirt worden ist, krystallisirt beim Erkalten eine gelbe Substanz in unregelmässigen Aggregaten von kleinen, dünnen Blättern aus, wahrscheinlich ein Zinnchlorürdichlornaphtalindiamidochlorhydrat.

Dinitrodichlornaphtalin wurde mit Phosphorpentachlorid in einer Retorte behandelt, wobei ein Product überdestillirte, welches nach einigen Krystallisationen aus Alkohol in langen, hellgelben, weichen Nadeln (Schmelzpunkt $135-136^\circ$) krystallisirte. Die Analyse zeigte indessen einen Chlorgehalt, der näher mit der Formel eines Hexachlornaphtalins als mit der eines Tetrachlornaphtalins übereinstimmte. Das Phosphorpentachlorid scheint also in diesem Falle sowohl chlorirend wie substituierend gewirkt zu haben.

α - β -Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4O_2Cl_2$,

wird erhalten, wenn α - β -Dichlornaphtalin, in Eisessig gelöst, zu einer Lösung von Chromsäure in Eisessig nach den Vorschriften Guareschi's¹⁾ gesetzt wird. Nach wiederholten Krystallisationen aus Alkohol wird das Dichlornaphtochinon mit dem Schmelzpunkte 181° erhalten. Es ist in Alkohol ziemlich schwerlöslich und giebt mit alkoholischer Kalilauge eine rothbraune Lösung. Es sublimirt in langen, gelben Nadeln.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1154.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	52.85	52.86 pCt.
H	2.12	1.76 »
Cl	31.73	31.27 »
O	(13.30)	14.11 »
	100.00	100.00 pCt.

Mit salzsaurem Hydroxylamin wird ein in rothbraunen Nadeln krystallisirendes Product erhalten, dessen Schmelzpunkt indessen nicht bestimmt werden konnte, weil es bei 215° zu verkohlen begann. Es ist wahrscheinlich ein Dichlornaphtochinonoxim, konnte aber aus Mangel an Material nicht näher untersucht werden.

Wenn eine Lösung von α,β -Dichlornaphtochinon in Alkohol mit einer Lösung von Schwefligsäure in Wasser gekocht wird, so wird ein dunkelblauer Niederschlag erhalten, der sich mit gelber Farbe in Alkohol löst und daraus wieder in blauen Krystallen krystallisirt. Diese Verbindung ist indessen nicht näher untersucht worden.

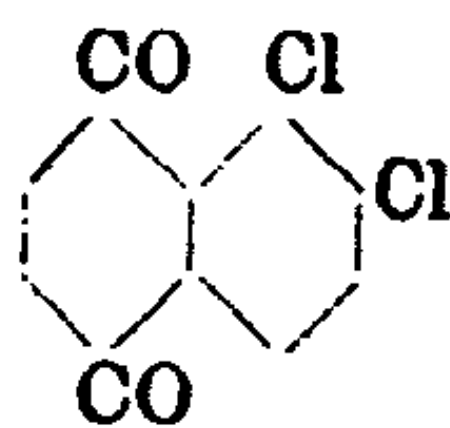
 α,β -Dichloranilidonaphtochinon, $C_{10}H_3O_2Cl_2NHC_6H_5$,

wird leicht erhalten, wenn eine Lösung von α,β -Dichlornaphtochinon in Alkohol mit Anilin versetzt wird, wobei ein rothes, krystallisirendes Product resultirt, das nach Krystallisation aus Eisessig bei 254—255° schmilzt. Es ist in Eisessig sehr schwer, in Alkohol noch schwerer löslich. Es sublimirt in carmoisinrothen, in grüner Bronzefarbe prachtvoll spielenden Krystallnadeln.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	60.40	60.34 pCt.
H	3.12	2.83 »
N	4.71	4.40 »

Das oben erwähnte Dichlornaphtochinon hat, als aus α,β -Dichlornaphtalin erhalten, die beiden Chloratome in α,β -Stellung zu einander; die beiden Sauerstoffatome müssen also, wenn es ein α -Chinon ist, in dem anderen Kerne stehen und die Constitution



sein.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass das α,β -Dichlornaphtalin in seinem wichtigsten chemischen Verhalten von dem sogen.

α -Dichlornaphtalin verschieden ist, und dass diese beiden Verbindungen nicht identisch sein können, wie folgendes Schema näher anzeigt:

	α, β - $C_{10}H_6Cl_2$, Schmelzpunkt 34.5°	$C_{10}H_6Cl_2$, Schmelzpunkt 38°
Mit Chlor liefert	kein Additionsproduct	zwei Additionsproducte: α -Dichlornaphtalintetra- chlorid A (Schmp. 172°) α -Dichlornaphtalintetra- chlorid B (Oel)
Mit einer Mischung von gleichen Theilen Sal- petersäure (specifisches Gewicht 1.45) und conc. Schwefelsäure	Dinitrodichlornaphta- lin (Schmp. 169.5°)	Trinitrodichlornaph- talin (Schmp. 178°) ¹⁾
Mit Chromsäure in Eis- essig liefert	Dichlornaphtochinon (Schmp. 181°)	Dichlornaphtochinon (Schmp. 178°) ²⁾

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

600. P. T. Cleve: Ueber γ -Amidonaphtalinsulfosäure.

(Eingegangen am 7. November; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die γ -Nitronaphtalinsulfosäure³⁾, welche sich spärlich bei Nitrierung von Naphtalin- β -sulfosäure bildet, giebt bei der Reduction eine Amidosäure, welche ich früher zwar analysirt aber nicht näher untersucht habe. Später habe ich seine Salze und Derivate studirt und theile hier die erhaltenen Resultate mit:

Salze der γ -Amidonaphtalinsulfosäure.

Das Kaliumsalz und Ammoniumsalz sind sehr leicht löslich. Das Natriumsalz, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Na$, bildet leicht lösliche, wasserfreie Schuppen.

	Gefunden	Berechnet
Na	9.39	9.39 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2160.

²⁾ Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, Bd. II, 139.

³⁾ Diese Berichte XIX, 2179.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6(NH_2)SO_3Ag + H_2O$, erhält man als einen weissen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag durch Vermischen der Lösungen des Ammoniumsalmes und Silbernitrat.

	Gefunden	Berechnet
Ag	30.82	30.97 pCt.

Das Calciumsalz ist äusserst leichtlöslich und krystallisirt in Nadeln aus einer syrupdicken Lösung.

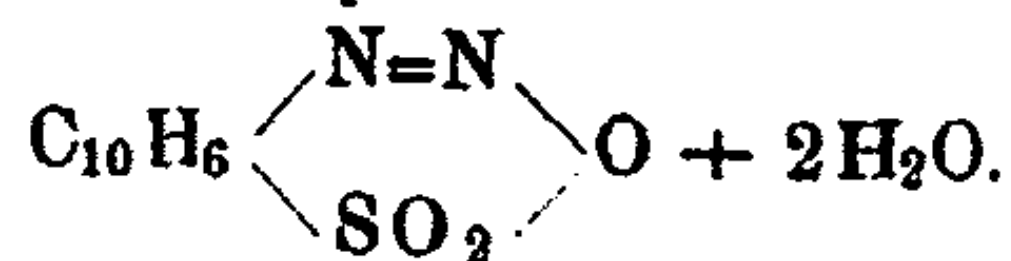
Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6(NH_2)SO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in dünnen leichtlöslichen Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.77	22.85 pCt.
H ₂ O	3.38	3.00 »

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6(NH_2)SO_3)_2Pb$, krystallisirt beim Verdampfen in gelinder Wärme in stark glänzenden Prismen.

	Gefunden	Berechnet
Pb	31.51	31.74 pCt.

γ -Diazonaphthalinsulfosäure,



Stickstofftrioxyd wirkt nur langsam auf ein Gemenge der γ -Amidosäure mit Alkohol ein. Man erhält nach einiger Zeit ziemlich grosse, weingelbe Krystalle, welche zwischen Papier gepresst gaben:

	Gefunden	Berechnet
C	44.44	44.44 pCt.
H	3.86	3.70 »
N	10.53	10.37 »
S	11.67	11.86 »
O	(29.50)	29.63 »

Amid der γ -Amidosulfosäure, $C_{10}H_6(NH_2)SO_2NH_2 + H_2O$.

Durch Erhitzen des Amids der Nitrosulfosäure mit Jodwasserstoffsäure erhält man Krystalle von jodwasserstoffsäurem Amid, welche man von Jod mit ein wenig schwefliger Säure befreit. Man löst in Wasser und fällt mit Ammoniak. Das Amid scheidet sich in kleinen Büscheln von glänzenden Nadeln aus. Schmelzpunkt 131° (Pulver).

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet
C	53.61	54.04 pCt.
H	4.91	4.50 »
N	12.51	12.61 »
S	14.41	14.42 »
O	(14.56)	14.42 »

Das krystallisirte Amid verlor bei 110° 7.65 pCt. Wasser, entsprechend 1 Mol. Wasser oder 7.50 pCt.

Das Amid löst sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und die Lösung setzt beim Erkalten gelbliche, in kaltem Wasser schwerlösliche Prismen ab. Das so erhaltene chlorwasserstoffsäure Salz gab 13.28 pCt. Chlor, statt 13.70, entsprechend der Formel $C_{10}H_6(SO_2NH_2)NH_2HCl$.

Das Amid löst sich leicht in Acetanhydrid und giebt damit einen Krystallbrei von $C_{10}H_6(SO_2NH_2)NHCO \cdot CH_3$. Diese Verbindung krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen zu Kugeln vereinigten Nadeln, die bei 220—221° schmolzen.

	Gefunden	Berechnet
C	54.08	54.54 pCt.
H	5.34	4.54 »
N	10.78	10.61 »
S	11.40	12.12 »
O	(18.40)	18.19 »

Der Harnstoff, $C_{10}H_6 \left\{ \begin{array}{l} NH \cdot CO \cdot NH_2 \\ SO_2 \cdot NH \cdot CONH_2 \end{array} \right.$ bildet sich bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf das Hydrochlorat des Amids. Es ist ein amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches sich in Natronlauge leicht löst und bei Neutralisiren mit Salzsäure unverändert ausfällt. Schmelzpunkt 273°.

	Gefunden	Berechnet
C	46.68	46.75 pCt.
H	4.12	3.90 »
N	17.58	18.18 »
S	10.35	10.39 »
O	(21.27)	20.78 »

γ -Chlornaphtalin sulfosäure. Die Diazosulfosäure der γ -Amidosäure löst sich leicht in kalter Chlorwasserstoffsäure. Beim Erwärmen entweicht Stickstoff und man erhält eine rothe Lösung von Chlorsulfosäure. Durch Neutralisiren mit Kaliumcarbonat erhält man schwerlösliches, von Farbstoff carminroth gefärbtes Kaliumsalz, welches mit Phosphorpentachlorid unreines Chlorid giebt. Durch Krystallisiren aus Ligroin erhält man reines Chlorid von dem Schmelzpunkt 106°, wovon die folgenden Derivate dargestellt sind.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6ClSO_3K$, ist ziemlich löslich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in dünnen, glänzenden Schuppen aus.

	Gefunden	Berechnet
K	13.88	13.94 pCt.

Das Silbersalz ist ziemlich löslich und krystallisirt in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Das Baryumsalz — $(C_{10}H_6ClSO_3)_2Ba + 3H_2O$ — ist sehr schwerlöslich und bildet mikroskopische Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ba	20.15	20.30 pCt.
H ₂ O	9.23	8.02 »

Der Aethylester, $C_{10}H_6ClSO_3C_2H_5$, erhalten aus dem Silbersalz und Jodäthyl, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln, welche bei 76°, oder nach langsamer Erkaltung bei 79° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	12.63	12.90 pCt.

Das Chlorid, $C_{10}H_6ClSO_2Cl$, krystallisirt in kleinen bei 106° schmelzenden Krystallen.

	Gefunden	Berechnet
Cl	27.20	27.15 pCt.

Das Amid, $C_{10}H_6ClSO_2NH_2$, bildet kleine, trianguläre Schuppen, welche in Wasser sehr schwerlöslich sind. Schmelzpunkt 168°.

	Gefunden	Berechnet
N	5.92	5.80 pCt.

Die entsprechende Bromsulfosäure wurde aus der Diazosäure und Bromwasserstoffsäure erhalten. Das daraus dargestellte Baryumsalz wurde mit Schwefelsäure versetzt und die Lösung eingeeengt. Es wurde so eine krystallinische Masse erhalten, welche mit überhitztem Wasserdampf destillirt wurde. Das Destillat enthielt Oeltröpfchen, welche durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wurden. Ein nicht fest werdendes Oel wurde so erhalten, welches bei der Analyse 39.19 pCt. Brom gab. Monobromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$, verlangt 38.59 pCt. Brom. Weil die Verbindung flüssig war, war sie α -Bromnaphtalin.

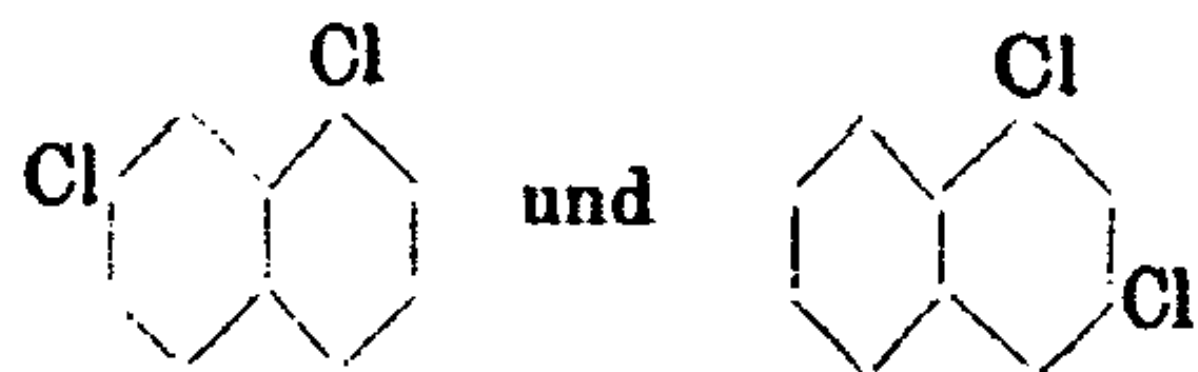
Es geht aus diesem Versuche hervor, dass die Amido- und Nitrogruppe der entsprechenden Sulfonsäuren die α -Stellung einnehmen. Die γ -Nitronaphtalinsulfonsäure ist somit eine α -Nitro- und wegen der Darstellungsweise β -Sulfonsäure.

Die durch Nitrirung von Naphtalin- β -sulfosäure erhaltene ϑ - und γ -Säure, welche beide durch die Phosphorpentachlorid-Reaction bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin geben, sind somit beide α -Nitro- β -sulfonsäuren.

Ein bei 61° schmelzendes Dichlornaphtalin ist ohne Zweifel ein $\alpha_1\beta_2$ -Derivat. Ich habe früher dieses Dichlornaphtalin durch Wegnehmen der Amidogruppe aus dem Dichloramidnaphtalin erhalten und weil die Muttersubstanz durch Oxydation Phtalsäure gab, mussten die zwei Chloratome homonucleal sein.

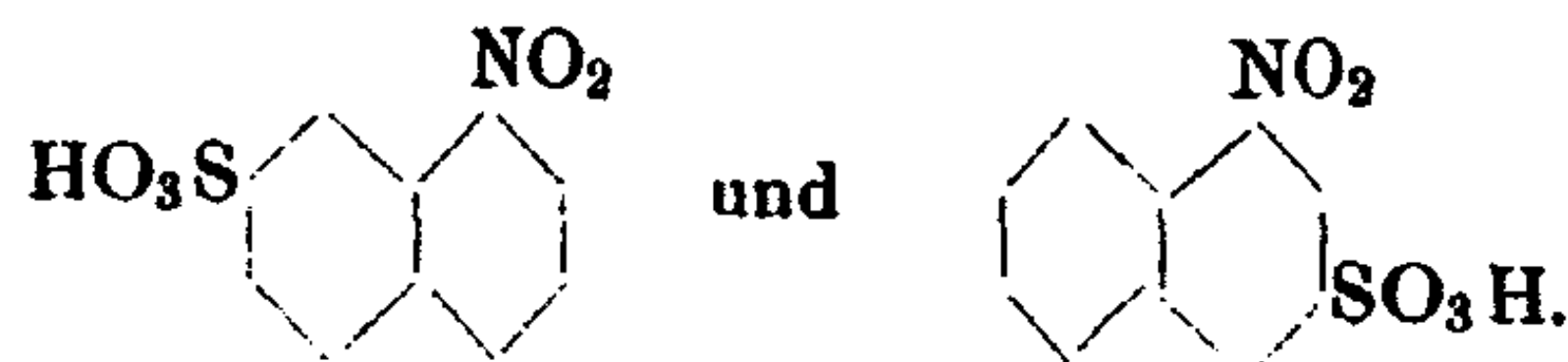
Weil die beiden Säuren α -Nitro- β -sulfonsäuren sind, sind die davon derivirenden Dichlornaphtaline α - β -Verbindungen. Nur zwei homonucleale $\alpha\beta$ -Dichlornaphtaline sind möglich, und ich habe früher gezeigt, dass die $\alpha_1\beta_1$ -Verbindung bei 34° schmilzt¹⁾. Das andere bei 61° schmelzende homonucleale Dichlornaphtalin muss somit $\alpha_1\beta_2$ sein.

Erdmann und Kirchhoff²⁾ haben neulich durch Synthese gezeigt, dass das $\alpha_1 = \beta_2$ (oder 2-8) Dichlornaphtalin auch bei 61.5° schmilzt, woraus folgt, dass die zwei Dichlornaphtaline



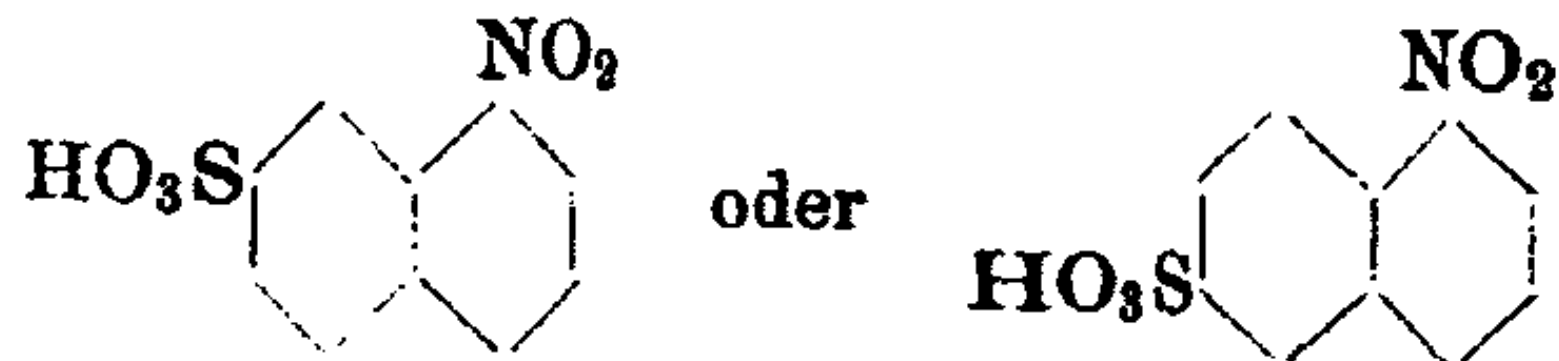
beide bei etwa 61° schmelzen.

Die von mir dargestellten ϑ - und γ -Nitronaphtalinsulfosäuren sind somit



Welche von diesen Formeln der einen oder anderen zukommt, muss vorläufig dahingestellt werden.

Früher habe ich gezeigt, dass die durch Nitrierung von Naphtalin- β -sulfosäure erhaltene β -Nitronaphtalinsulfosäure, welche dem bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalin entspricht, entweder



sein muss³⁾.

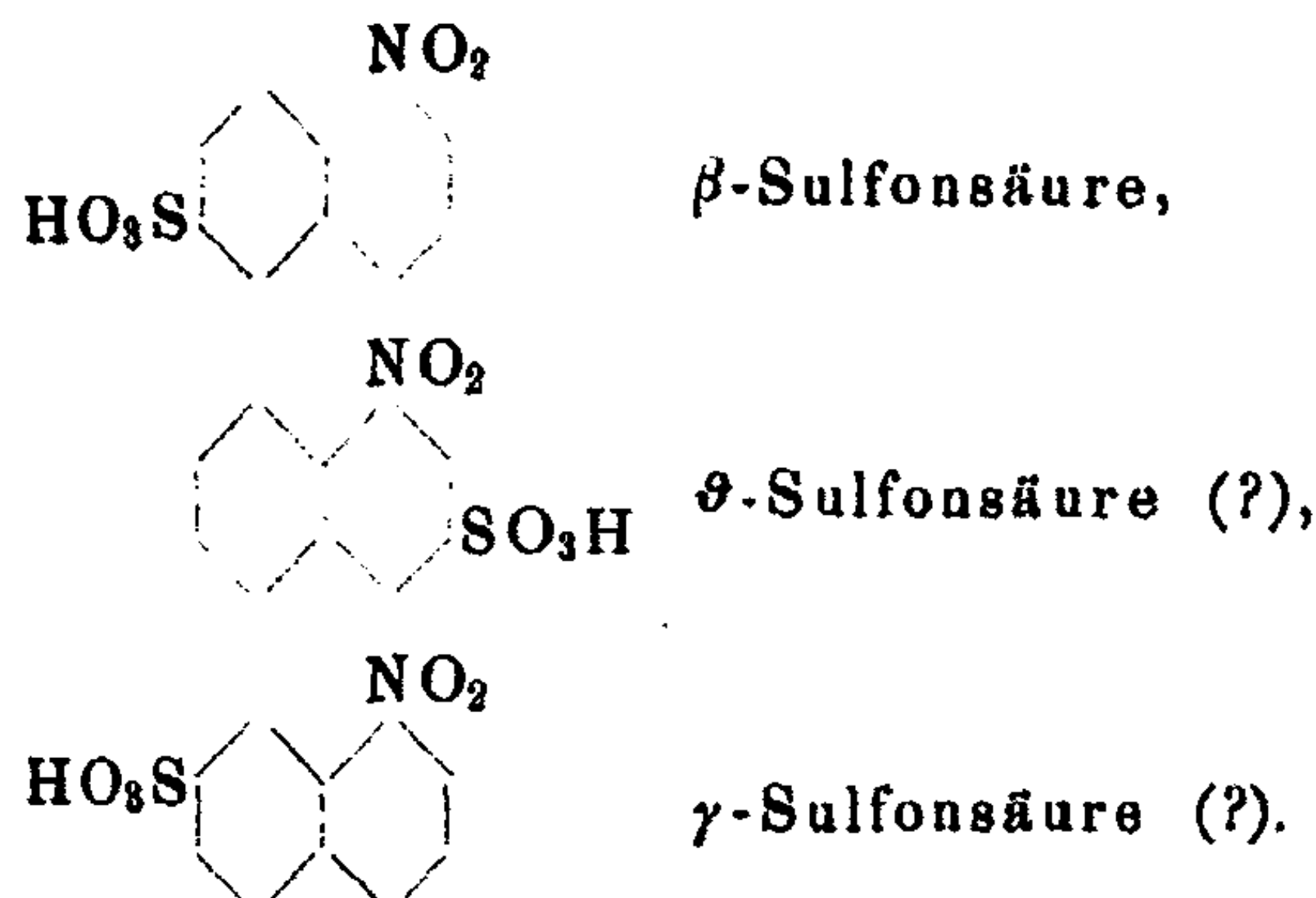
Es ist nunmehr durch die Synthese des bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalins von Erdmann und Kirchhoff erwiesen, dass dieses Dichlornaphtalin $\alpha_1 = \beta_2$ sein muss, woraus folgt, dass die zweite Formel der β -Säure zukommt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1989.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 379.

³⁾ Diese Berichte XX, 75.

Die drei bei Nitrierung von Naphtalin- β -sulfosäure erhaltenen Nitrosulfonsäuren sind somit:



Upsala. Universitäts-Laboratorium.

601. H. Kiliani und C. Scheibler: Ueber die Constitution der Sorbinose.

(Vorgetragen in der Sitzung am 12. November von Hrn. C. Scheibler.)

Aus dem Vogelbeersafte kann man nach Pelouze¹⁾ unter gewissen Bedingungen eine prachtvoll krystallisirende, süß schmeckende Substanz isoliren, welcher von ihrem Entdecker auf Grund der Analyse einer Bleiverbindung die Molekularformel $C_6H_{12}O_6$ zugeschrieben und der Name Sorbin gegeben wurde. Einen exacten Beweis für die Zugehörigkeit dieser Verbindung zur Gruppe der Glycosen hat jedoch erst E. Fischer durch die Analyse des Phenylhydrazinderivates geliefert²⁾. Somit erscheint es jetzt auch völlig gerechtfertigt, dieselbe einem früheren Vorschlage³⁾ entsprechend als Sorbinose zu bezeichnen. Die Schwierigkeit, grössere Mengen der genannten Zuckerart zu beschaffen, war jedenfalls der Grund, weshalb dieselbe noch so wenig studirt wurde. Insbesondere vermisst man in den älteren Untersuchungen sichere Anhaltspunkte für die Beurtheilung ihrer Constitution. E. v. Lippmann bemerkt zwar in seinem Buche »Die Zuckerarten

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 35, 222.

²⁾ Diese Berichte XX, 827.

³⁾ Scheibler, diese Berichte XVIII, 646.

und ihre Derivate S. 79, Dessaignes habe die Umwandlung der Sorbinose in Mannit bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure beobachtet, wodurch wenigstens das Vorhandensein einer normalen Kohlenstoffkette bewiesen wäre; allein diese — an und für sich höchst unwahrscheinliche — Angabe findet sich weder in der Originalabhandlung von Dessaignes¹⁾, noch in der fast wörtlichen deutschen Uebersetzung derselben²⁾. Auch die Constitution der von dem eben genannten Forscher entdeckten Aposorbinsäure, $C_5H_8O_7$, ist bisher unaufgeklärt geblieben und man könnte höchstens die Entstehung dieser Säure, sowie das Verhalten der Sorbinose zu Chlor (Bildung von Glycolsäure)³⁾ als Grundlage der Vermuthung benutzen, dass der in Frage stehende Zucker eine ähnliche Constitution wie die Lävulose besitzen⁴⁾, d. h., nach unserer Auffassung ein Keton sein werde. Behufs definitiver Aufklärung der berührten Verhältnisse haben wir nun folgende Versuche ausgeführt⁵⁾.

Zunächst wurde das Verhalten der Sorbinose zu Brom und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur untersucht und gefunden, dass dieselbe sich allerdings ganz so verhält wie Lävulose, d. h. dass sie — wenigstens innerhalb 8 Tagen — so gut wie gar nicht angegriffen wird, also zum Unterschiede von Dextrose, Galactose, Arabinose, sicher keine Aldehydgruppe enthält.

Das starke Reduktionsvermögen des Zuckers musste demnach der Gegenwart eines Ketonradicals zugeschrieben werden und zur Ermittlung der Stellung dieses Radicals im Molekül schien sich am besten zu eignen die Addition von Blausäure und nachherige Reduction des erhaltenen Productes. Leider versagte aber in dem gegebenen Falle diese anderweitig so gut brauchbare Methode vollständig. Die Sorbinose verbindet sich zwar mit Blausäure so leicht wie kaum eine andere Zuckerart; aber erstens war es nicht möglich, das Cyanhydrin in krystallisirter Form zu isoliren, und zweitens scheint die Wiederabspaltung der Blausäure eben so leicht zu erfolgen, wie vorher die Addition, so dass sich eine nur einigermaassen ergebige Verseifung als undurchführbar erwies. Alle bezüglichen Versuche führten nur zu amorphen, undefinirbaren Derivaten und wir

¹⁾ Compt. rend. 55, 769.

²⁾ Ann. Suppl. 2, 242.

³⁾ Hlasiwetz und Habermann, Ann. Chem. Pharm. 155, 129.

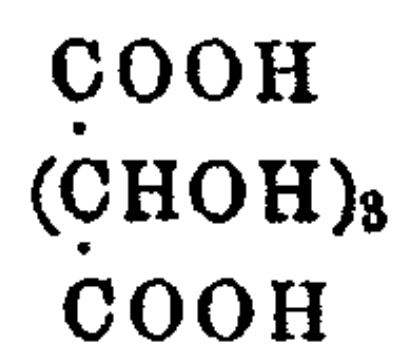
⁴⁾ Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate S. 100.

⁵⁾ Der Unterzeichnete fühlt sich verpflichtet, Hrn. Professor Freund in Lemberg auch an dieser Stelle den wärmsten Dank auszusprechen für die freundliche Uebersendung einer grösseren Quantität von Sorbinose, welche zu den ersten, leider nur negative Resultate ergebenden Versuchen verwendet wurde.

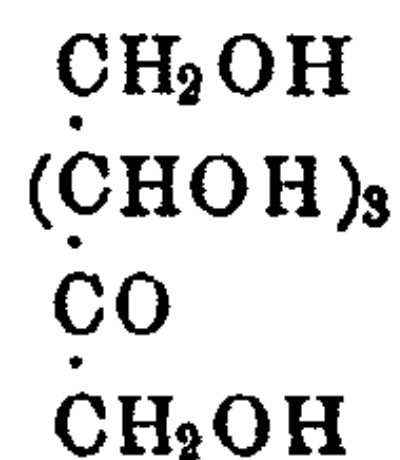
Kiliani.

mussten deshalb bestrebt sein, auf anderem Wege das gewünschte Ziel zu erreichen.

Einen solchen Ausweg schien aber die Oxydation mittelst Salpetersäure zu bieten. Gelang es nämlich sicher nachzuweisen, dass die Sorbinose bei jener Oxydation wirklich eine zweibasische Säure von der Formel $C_6H_8O_7$ liefert, ferner dass diese Säure eine normale Kohlenstoffkette enthält, und endlich, dass dieselbe Fehling's Lösung nicht reducirt, dass in ihr also weder eine Ketongruppe noch eine Anlagerung von zwei Hydroxylen an das nämliche Kohlenstoffatom anzunehmen ist, so konnte man dem Oxydationsproducte keine andere Constitution zuerkennen als die folgende:



und dann musste die Sorbinose



sein.

Dieser Beweis ist uns nun auch gelungen, wie die nachstehende Beschreibung des Versuches zeigt.

Je 10 g Sorbinose wurden mit 20 g Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.39 zunächst 40 Stunden bei 35° digerirt; dann wurde die Flüssigkeit bei möglichst niedriger Temperatur ($60-70^\circ$) auf dem Wasserbade verdampft, bis ein dicker Syrup verblieb, dieser in 250 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem Calciumcarbonat gekocht, heiss filtrirt und durch Eindampfen concentrirt. Hierbei, sowie namentlich bei zeitweisem Erkaltenlassen der dunkelroth gewordenen Flüssigkeit war die Abscheidung sehr geringer Mengen (im Ganzen einiger Decigramme) von braunrothen mikrokrySTALLINISCHEN Kalksalzen zu beobachten, aus denen jedoch bis jetzt irgend ein deutlich krystallisirtes Product nicht gewonnen werden konnte. Nach Entfernung des zuletzt ausgeschiedenen Antheils wurde wieder verdünnt, essigsäures Blei zugesetzt, der hierdurch entstandene äusserst voluminöse, schmutzig ziegelrothe Niederschlag auf einem Filter gesammelt, durch einfaches Abtropfenlassen und darauf folgendes Aufstreichen auf Thon von der Hauptmenge der Mutterlauge getrennt und gleichzeitig durch die zuletzt genannte Operation (Austrocknen) in eine compactere und zum völligen Auswaschen geeignetere Form gebracht. Die getrocknete Masse lässt sich besser durch kaltes

Wasser auswaschen als der ursprüngliche Niederschlag, obwohl auch so immer noch ein beträchtlicher Antheil desselben nach und nach in Lösung geht. Schliesslich zerlegten wir das gereinigte, mit Wasser angerührte Salz durch Schwefelwasserstoff und verdampften die Lösung der Säure zum Syrup; dieser war dunkelroth gefärbt und zeigte keine Neigung zur Krystallisation. Nach der Neutralisation durch Kalihydrat bildeten sich jedoch Krystalle, deren Menge sehr langsam zunahm, und welche von der dicken Mutterlauge nur durch Aufstreichen auf Thon und 24ständiges Stehenlassen getrennt werden konnten. Die weitere Reinigung des so gewonnenen Kalisalzes bot keine Schwierigkeit mehr; sobald nur die Hauptmenge der anhaftenden amorphen Salze entfernt ist, krystallisirt dasselbe äusserst leicht und wird schliesslich in vortrefflich ausgebildeten farblosen Tafeln erhalten.

0.1891 g lufttrockenes Salz lieferten 0.1088 g Chlorkalium, entsprechend 30.15 pCt. Kalium, während sich für $C_5H_8O_7K_2$ 30.48 pCt. Kalium berechnen.

Demnach liegt das neutrale Kalisalz der gesuchten zwei-basischen Säuren, $C_5H_8O_7$, vor, und da nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Haushofer die Krystalle dieses Salzes in ihren Formen und Winkeln genau übereinstimmen mit jenen des kürzlich beschriebenen¹⁾ trihydroxyglutarsauren Kaliums, da ferner für die dem letztgenannten Salze zu Grunde liegende Säure wegen ihrer Abstammung von der Arabinose das Vorhandensein einer normalen Kohlenstoffkette unzweifelhaft feststeht, da endlich die aus Sorbinose dargestellte Trihydroxyglutarsäure ebensowenig wie die aus Arabinose gewonnene auf alkalische Kupferlösung reducirend wirkt, halten wir uns für berechtigt, der Säure und folglich auch der Sorbinose die weiter oben angeführten Constitutionsformeln zuzuschreiben²⁾.

¹⁾ Kiliari, diese Berichte XXI, 3006.

²⁾ Aus 20 g Sorbin erhält man nur 0.3 g Kalisalz und insofern könnte vielleicht gegen obige Beweisführung der Einwurf erhoben werden, dass es gewagt erscheine, aus dem Verhalten eines in so geringer Menge auftretenden Oxydationsproductes die Constitution des Ausgangsmaterials ergründen zu wollen. Demgegenüber sei gleich hier bemerkt, dass die beschriebene Isolirungsmethode der Trihydroxyglutarsäure naturgemäss mit sehr grossen Verlusten verknüpft ist, dass also nach vollendeter Oxydation jedenfalls weit mehr von dieser Säure in der Flüssigkeit vorhanden war, als schliesslich gewonnen werden konnte. Ausserdem lässt ja auch die angenommene Constitution der Sorbinose für die Oxydation weit eher die — thatsächlich stattfindende — Spaltung in Weinsäure und Oxalsäure als jene in Trihydroxyglutarsäure und Kohlensäure erwarten.

Eine andere Frage ist nun freilich die, ob unsere Trihydroxyglutarsäure identisch ist mit der Aposorbinsäure von Dessaignes. Von den -- allerdings sehr dürftigen -- Angaben, welche der französische Forscher über seine Säure macht, stimmt namentlich der Schmelzpunkt (110°) gar nicht mit dem von uns gefundenen (127°) überein und so müssen wir es vorläufig unentschieden lassen, ob aus der Sorbinose nicht etwa noch eine zweite isomere Säure gewonnen werden kann, deren Isolirung uns noch nicht gelang.

Im Uebrigen wurden bei Ausführung obiger Versuche mehrere Beobachtungen gemacht, welche darauf hinzudeuten scheinen, dass man bei richtig geleiteter Oxydation der Sorbinose wie der Lävulose noch zu anderen, sehr interessanten Producten wird gelangen können, mit deren Erforschung wir eben beschäftigt sind.

Zum Schlusse sei noch erwähnt, dass wir auch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Sorbinose versucht und dabei ein amorphes, beim längeren Stehen über Schwefelsäure zäh und klebrig werdendes Reductionsproduct erhalten haben. Alle Versuche, dasselbe zum Krystallisieren zu bringen, blieben erfolglos. Mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor liefert es sehr leicht und nahezu quantitativ ein Hexyljodür; concentrirte Salpetersäure (1.39 spec. Gew.) wirkt auf dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur mit explosionsartiger Heftigkeit oxydirend.

Ueber die Krystallformen des neutralen trihydroxyglutarsauren Kaliums hatte Hr. Prof. Haushofer die Güte, uns Folgendes mitzutheilen:

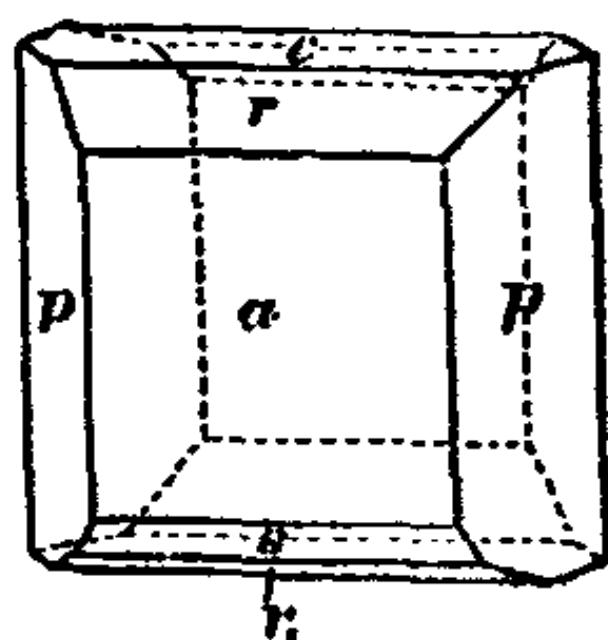
Trihydroxyglutarsaures Kalium.

Krystallsystem: monoklin.

Axenverhältniss:

$$a : b : c = 1.4641 : 1 : 0.7094$$

$$\beta = 101^{\circ} 3'.$$



Tafelförmige Krystalle der Combination:

$$\infty P \infty (100) = a, \infty P (110) = p, 0P (001) = c, \\ -P \infty (101) = r, P \infty (10\bar{1}) = r_1, 2P \infty (20\bar{1}) = s.$$

Ausserdem ist noch eine Andeutung der positiven Hemipyramide beobachtet; wegen mangelhafter Ausbildung der Flächen konnte indessen eine Messung nicht vorgenommen werden.

	Gemessen	Berechnet
$p:p = (110) (\bar{1}\bar{1}0) =$	$* 69^{\circ} 40'$	— —
$a:c = (100) (001) =$	$* 101^{\circ} 3'$	— —
$a:r = (100) (101) =$	$* 124^{\circ} 34'$	— —
$c:p = (001) (110) =$	$96^{\circ} 16'$	$96^{\circ} 17'$
$r':a = (101) (100) =$	$106^{\circ} 27'$	$106^{\circ} 36'$
$s:a = (201) (100) =$	$128^{\circ} 23'$	$128^{\circ} 22'$

Auf der Fläche a ist im convergenten polarisirten Lichte das Interferenzbild einer Axe wahrzunehmen; es steht excentrisch gegen die Fläche s zu.

Nächste Sitzung: Montag, 26. November 1888, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Referate.

Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.

Ueber die elektrolytische Leitung des Bergkrystals, von E. Warburg und F. Tegetmeyer (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. 85, 455). Bergkrystall verhält sich in Richtungen senkrecht zur Hauptachse bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur wie ein ausgezeichnete Isolator. In der Richtung der Hauptachse dagegen leitet derselbe bei höherer Temperatur (ca. 230°) elektrolytisch, etwa so gut wie gewöhnliches Glas (vergl. diese Berichte XVII, Ref. 193). Wenn Natriumamalgam als Anode dient, so wandert durch eine senkrecht zur Achse geschnittene Quarzplatte das Natrium nach Maassgabe des Faraday'schen Gesetzes hindurch, während das Gewicht der Platte ungeändert bleibt. Mit Gold, reinem Quecksilber oder auch mit Kaliumamalgam als Anode sinkt die Leitungsfähigkeit sehr bald auf ein Minimum herab. Als Ursache der Leitungsfähigkeit nehmen die Verfasser einen geringen Gehalt von Natriumsilicat in dem Quarz nach Art einer Lösung vertheilt an. Das Natriumsilicat muss jedoch an der Krystallstructur theilnehmen, da sonst das ungleiche Verhalten nach verschiedenen krystallographischen Richtungen nicht erklärlich wäre. — Mit der elektrolytischen Leitungsfähigkeit in Richtung der Hauptachse scheint die Thatsache zusammenzuhängen, dass Würfel aus Bergkrystall senkrecht zur Hauptachse durch Flusssäure fast gar nicht angegriffen werden, während gleichzeitig die Dicke in Richtung der Hauptachse merklich abnimmt.

Horstmann.

Ueber scheinbar feste Elektrolyse, von B. von Tietzen-Hennig (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. 85, 467). Wenn Gyps oder Gelatine mit Salzlösungen gemischt erstarren, so erhält man bekanntlich elektrolytisch leitende feste Massen. Dieselben enthalten jedoch, wie der Verfasser nachweist, den Elektrolyten in flüssiger Form eingeschlossen.

Horstmann.

Ueber das physikalische Verhalten von Colloiden, von Ch. Lüdeking (*Ann. Phys. Chem.*, N. F. 35, 552). Lösungen von Colloiden (Gummi arabicum, 40 procenthaltig, Gelatine 50 procenthaltig, Tragantgummi, Agar-Agar, Stärke) sieden fast genau bei derselben Temperatur wie reines Wasser, entgegen den Angaben von Guthrie. Die Dampfspannung ist im höchsten Fall um 2—3 mm herabgedrückt. Gallerten mit 25—40 pCt. Gelatine zeigten bei -18° keine Anzeichen von Gefrorensein. Die Masse blieb auch vollständig biegsam, wenn sich unter günstigen Umständen Eiskristalle ausschieden. Ebenso erstarrte eine Gummilösung von 50 pCt. nicht bei -18° . Beobachtungen über das spec. Gewicht von Gelatinegallerten zeigten, dass bei der Aufnahme von Wasser eine bedeutende Contraction stattfindet. Horstmann.

Ueber die Bildungswärme der Acetylacetone, von Alphonse Combes (*Bull. soc. chim.* 49, 910—913). In früheren Mittheilungen wurde gezeigt, dass Acetylaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ein Atom Wasserstoff des centralen Kettengliedes CH_2 gegen Metall auszutauschen vermag. Die Bildungswärme des Kalisalzes ist $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2, \text{aq} + 0.5\text{K}_2\text{O aq} = +10.95 \text{ cal}$. Nur ein Wasserstoffatom ist durch Kalium vertretbar; lässt man ein weiteres Aequivalent Kali einwirken, so findet weitere Wärmeentwicklung nicht statt. Die Lösungswärme des Acetylacetons beträgt -0.55 cal ., die der Kaliumverbindung -0.05 , also eine zu vernachlässigende Grösse. Alle Kupfersalze werden durch Acetylaceton gefällt; die Wärmetönung bei der Bildung der Kupferverbindung ist $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2, \text{aq} + \text{CuO (gefällt)} = +20.8 \text{ cal}$. Ist das eine der basischen Wasserstoffatome im Acetylaceton durch ein Alkoholradical, Methyl oder Aethyl ersetzt, so wurden bei der Vertretung des zweiten Wasserstoffatoms durch Kalium folgende Wärmetönungen beobachtet: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2, \text{aq} + 0.5\text{K}_2\text{O, aq} = +10.37 \text{ cal}$.; $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2, \text{aq} + 0.5\text{K}_2\text{O, aq} = +9.77 \text{ cal}$. Diese beiden Kaliumsalze sind weniger beständig als das des unsubstituirten Acetylacetons; sie zersetzen sich langsam aber vollständig mit Wasser. Die Bildungswärme der Kaliumverbindung des Acetessigäthers ist $+7.45 \text{ Cal}$. Schertel.

Ueber das Krystallwasser des Alauns, von H. Lescoeur und D. Mathurin (*Bull. soc. chim.* 50, 33—43). Die von de Boissieu ausgeführte Bestimmung des Krystallwassers im Alaun durch Erhitzen bis auf 450° steht dem Einwurf offen, dass man die Temperatur, bei welcher der Alaun alles Krystallwasser abgibt, nicht genau kennt und dass, wie Loewel gezeigt hat, der in einer geschlossenen Röhre in seinem Krystallwasser schmelzende Kalialaun sich zu einem grossen Theile in freie Schwefelsäure, Kaliumbisulfat und basisches Aluminiumsulfat zersetzt, weshalb die Möglichkeit vorliegt, dass bei höherer Temperatur etwas Schwefelsäure verflüchtigt wird. Die Verfasser haben darum die abgewogene Alaunprobe mit vorher ausgeglühtem

Bleioxyd gemengt und die etwas angefeuchtete Mischung allmählich bis zum beginnenden Schmelzen der Glätte erhitzt. Die Analysen des Thonerdekalialauns, des Thonerdeammoniakalauns und des Chromalauns, welche von den Verfassern ausgeführt wurden, lassen keinen Zweifel, dass diese Salze 24 Atome Wasser enthalten. Die Dissociation der Alaune wurde bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Aus den bei 30° und darunter erhaltenen Resultaten geht hervor, dass Kalialaun mit 24 H₂O bei 20° eine Dampfspannung hat, welche sich zu der des Wassers wie 0.265:1 verhält, weshalb das Salz nicht efflorescirt. Alaun, welcher durch längeres Verweilen unter einer Glocke in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre etwa 0.11 Äquivalente Wasser aufgenommen hat, zeigt eine bedeutend erhöhte Dampfspannung, woraus geschlossen werden muss, dass das Salz nicht über 24 H₂O enthalten kann. Die bei 70° und 100° beobachteten Dampfspannungen zeigen, dass ausser dem Hydrate mit 24 H₂O nur noch das von Graham dargestellte Hydrat mit 6 H₂O besteht. Die mit Chromalaun angestellten Messungen deuten die Existenz von wenigstens zwei Hydraten mit 24 H₂O bzw. 12 H₂O an. Das letztere wird als lilafarbiges Pulver erhalten, wenn man das erstere über Schwefelsäure aufbewahrt bis das Gewicht constant geworden. Als es im Vacuum auf 85.6° erhitzt wurde, drückte es langsam das Niveau des Quecksilbers herab — während 4 Tagen stieg die Dampfspannung von 12 mm auf 245 mm — und schmolz zu einer grünen Flüssigkeit, welche nicht einfacher Natur ist. Ammoniakalaun bildet wie der Thonerdekalialaun zwei Hydrate mit 24 H₂O und 6 H₂O.

Schertel.

Ueber Brechungsexponenten trüber Medien, von A. Hatschek (*Monatsh. f. Chem.* 9, 900—902). Die Harzemulsionen wurden hergestellt, indem man in 100 ccm Alkohol löste 8.90 g Schellack resp. 10.01 g Mastix resp. 12.83 g Guajac und nun je 20 g der Lösung in 100 g Wasser goss. Schwefelsäureemulsionen wurden bereitet durch Kochen von 9 qcm Filtrirpapier mit 100 ccm Schwefelsäure. Bei allen diesen Emulsionen ergab sich den zugehörigen (d. h. emulsionfreien) Flüssigkeiten gegenüber eine bedeutende Vergrößerung des Brechungsvermögens, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

	N für	Na	Li
Mastix		1.3454	1.3341
Guajac		1.3429	1.3401
Schellack		1.3461	1.3400
Zugehörige Flüssigkeit		1.3365	1.3341
SO ₃ -Emulsionen (1/2 St. gekocht)		1.4320	1.4313
» » (1 » »		1.4328	1.4320
Zugehörige Flüssigkeit		1.4317	1.4310

Gabriel.

[54*]

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Farbstoffe, von H. W. Vogel (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin* XXXIV, 1887, 715). Der Verfasser hat eine Reihe von Azofarbstoffen, welche aus β -Naphtolsulfosäure B, β -Naphtolsulfosäure S und β -Naphtoldisulfosäure R durch Combination mit Diazobenzol, *o*-Diazotoluol, *p*-Diazotoluol erhalten worden waren, spectroscopisch in ihren alkoholischen Lösungen und mit noch besserem Erfolg in ihren Lösungen in concentrirter Schwefelsäure untersucht. Die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben. Aus ihnen ergeben sich die nachstehenden Folgerungen für die schwefelsauren Lösungen: 1) durch Eintritt einer Methylgruppe in das Diazobenzol werden die Absorptionstreifen des 2streifigen Spectrums nach Roth hin verschoben und zwar stärker beim Eintritt in die *o*-Stellung, als in die *p*-Stellung; 2) diese Streifenverschiebung entspricht für den einen Streifen (β) einem Wellenlängenzuwachs von 10 MM (Milliontel Millimeter) bei Eintritt des Methyls in die *o*-Stellung und 14 MM beim Eintritt in die *p*-Stellung; 3) der Eintritt von β -Naphtolsulfosäure S oder β -Naphtoldisulfosäure R an Stelle von β -Naphtolsulfosäure B hat ebenfalls eine Streifenverschiebung und dem entsprechend einen Wellenlängenzuwachs zur Folge, der bei β -Naphtolsulfosäure S 4.5 MM, bei β -Naphtoldisulfosäure R 6 MM beträgt; 4) beim Eintritt von Methyl wird der Zwischenraum zwischen den beiden Streifen heller und die Streifen nähern sich mehr der Gleichheit, sowohl in der Intensität, als auch in der Breite. In der Parastellung tritt diese besser hervor, als in der *o*-Stellung. Aehnlich wirkt auch der Eintritt von β -Naphtolsulfosäure S oder β -Naphtoldisulfosäure R an Stelle von β -Naphtolsulfosäure B auf den Charakter der Streifen. WILL.

Ueber das Atomgewicht der Yttriummetalle in ihren metallischen Verbindungen und über den Gadolinit, von C. Rammelsberg (*Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin* XXX, 1887, 549). Der Verfasser macht auf seine Untersuchungen über die Tantal und Niob enthaltenden Mineralien aufmerksam, welche Nordenskiöld bei seinen Arbeiten nicht berücksichtigt, zeigt dass die daraus und aus den übrigen dieses Gebiet betreffenden Arbeiten hervorgehenden Resultate mit der Annahme Nordenskiöld's in Widerspruch stehen, dass das Atomgewicht der Gemenge von Yttriummetallen aus den verschiedenen Mineralien und von verschiedenen Fundorten das Gleiche sei. — Im Anschluss theilt der Verfasser Analysen von Gadolinit, von Hitterö und Ytterby mit, aus welchen für die in ihnen enthaltenen Yttriummetalle als Atomgewicht für ersteren 109, für letzteren 100 folgt. Für beide Gadolinite wird die Formel $R''_5 R_2 Si_4 O_{19}$ aufgestellt und auf die Beziehungen zum Datolith und Euklas aufmerksam gemacht, auf deren Form auch die des Gadolinit bezogen werden kann, wie der Verfasser schon früher gezeigt. WILL.

Versuche über Elektrolyse von Chlorcalcium, von K. W. Jurisch (*Chem. Ind.* 1888, 100). Die Untersuchung wurde unternommen, um den Preis elektrolytisch aus Chlorcalcium dargestellten Chlors zu ermitteln. Ohne dass auf die einzelnen genauer beschriebenen Versuche hier eingegangen werden soll, sei bemerkt, dass sich aus ihnen ergibt, dass die Fabrikation von Chlorkalk, mittelst der Elektrolyse des Chlorcalciums, so lange es sich dabei um Dampfmaschinenbetrieb handelt, völlig aussichtslos sind.

will.

Darstellung von Chlorgas für Analysen, von L. L. de Koninck (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 18, 507). Das Chlorgas wird dargestellt, indem gasförmige Salzsäure von unten nach oben durch einen mit gekörntem Pyrolusit gefüllten Cylinder geleitet wird.

will.

Ein neues Kupfersalz, das Kupferammoniumbromid, von L. L. de Koninck (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 18, 507). Für photographische Zwecke empfiehlt der Verfasser ein Kupferammoniumbromid, $\text{Cu Br}_2 \cdot 2 \text{NH}_4 \text{Br} \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$, dessen Darstellung näher beschrieben wird.

will.

Organische Chemie.

Untersuchungen über die Sulfine, von G. Patein (*Bull. soc. chim.* 49, 678—681 und 50, 201—206). Die in diesen Berichten XXI, Ref. 355 bereits beschriebenen Verbindungen der Sulfincyanide mit Cyansilber entstehen, wenn man die Jodverbindung der Sulfine (1 Mol.) in 90 pCt. Alkohol mit 2 Mol. Cyansilber mischt, filtrirt und im Vacuum eindampft. Um die Verbindung rein zu erhalten, wird der Rückstand in 95° Alkohol gelöst und aus der Lösung mit wasserfreiem Aether gefällt. Die Darstellung des von Gauhe beschriebenen Sulfincyanids gelang nicht. Als die Doppelverbindung, $(\text{CH}_3)_3 \text{SCN} \cdot \text{AgCN}$, mit Trimethylsulfinjodid und Alkohol 72 Stunden lang auf 100° erhitzt wurde, fand man beim Oeffnen der Röhre beide Körper unverändert wieder. Das Sulfincyanid verhält sich wie Cyankalium, es bildet ein Doppelsalz mit Jodsilber, welches durch Salpetersäure unter Abscheidung von Jodsilber und Entwicklung von Blausäure zerlegt wird. Auch ein in Alkohol lösliches Doppelsalz, $(\text{CH}_3)_3 \text{SJ} \cdot \text{AgJ}$, wurde dargestellt. — Die von Cahours dargestellte Verbindung, $(\text{CH}_3)_2 \text{SBr}_2$, zersetzt sich mit Wasser (8 Mol. $\text{H}_2 \text{O}$) unter Erwärmung zu einer farblosen, sauren Flüssigkeit, aus welcher die ursprüngliche Verbindung wieder hervorgeht, wenn man die Lösung im Vacuum über Schwefel-

säure eintrocknen lässt. Ammoniak entzieht dem Bromid alles Brom unter Bildung von Bromammonium. Ähnlich wirken Metalle darauf ein. — Durch einleiten von Chlor in die wässrige Lösung des Bromides wird alles Brom in Freiheit gesetzt, aus der Lösung gelang die Abscheidung einer Chlorverbindung, $(\text{CH}_3)_2\text{SCl}_2$, bisher noch nicht. — Jod verbindet sich mit Schwefelmethyl unter beträchtlicher Wärmeentwicklung; das Jodid, $(\text{CH}_3)_2\text{SJ}_2$, ist in niedriger Temperatur krystallisirt, es hat Farbe und Ansehen des Jods und besitzt einen unangenehmen Knoblauchgeruch; es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser. Wird es längere Zeit auf 100° erwärmt, so verliert es Schwefelmethyl. Aus der mit Ammoniakgas gesättigten Lösung des Jodids in absolutem Alkohol bildet sich in verschlossenen Röhren eine Verbindung von Schwefelmethyl mit Jodoform. Cyansilber zersetzt das Jodid in Jodsilber, Jodecyan und Schwefelmethyl.

Schertel.

Ueber die Bildung von Propylenjodid bei der Einwirkung von Jod und Phosphor auf Glycerin, von H. Malbot (*Bull. soc. chim.* 50, 210—212). Trockenes Glycerin mit 10 pCt. Wasser versetzt, wurde mit Phosphor und Jod destillirt und das Product, ohne umdestillirt zu werden, direct mit Soda gewaschen. Auf diese Weise wurde eine Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.90 erhalten, welche sich auch im Dunkeln rasch schwärzte. Als dieselbe in einer Retorte erhitzt wurde, ging etwa die Hälfte bei $90-95^\circ$ über; dann erhob sich die Temperatur langsam auf $104-105^\circ$, und plötzlich stieg die ganze Masse in die Vorlage über, in welcher sie unter Stossen noch eine Stunde lang Propylen entwickelte. In der Retorte und auch in der Vorlage fand sich Jod und ein schwarzer, verkohlter Rückstand. Ein Theil der Flüssigkeit in der Vorlage entging der Zersetzung; er bestand aus Propylenjodid. Wurde derselbe in einem Apparate mit Rückflusskühler vorsichtig und mit Unterbrechungen erhitzt, so entwickelte sich heftig Propylen, zuletzt destillirte Isopropyljodid über. Dasselbe Verhalten beobachtet man an rohem Jodallyl, welches nach den Methoden von Saytzeff und Kanonnikoff oder Béhal dargestellt wurde. S. a. *diese Berichte* XXI, 645. Ref.

Schertel.

Vorläufige Versuche der Synthese organischer Selenverbindungen in der aromatischen Reihe, von Camille Chabrie (*Bull. soc. chim.* 50, 133—137). Lässt man Selentetrachlorid in der Wärme auf Benzol wirken, so erfolgt die Reaction nach der Gleichung: $3 \text{C}_6\text{H}_6 + 2 \text{SeCl}_4 = 3 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + 3 \text{HCl} + \text{Se}_2\text{Cl}_2$. Lässt man aber die Einwirkung in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ($20-27^\circ$) geschehen, so entsteht Selenphenyl $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$ neben Phenylchlorid. — Selenige Säure und Selenylchlorid verbinden sich ebenfalls mit Benzol in Gegenwart von Chloraluminium.

Schertel.

Beiträge zur Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure, von Iwan Ossipoff (Bull. soc. chim. 50, 137—145).

I. Lässt man nascenten Wasserstoff aus Zink und Essigsäure auf Bibrombernsteinsäure und Isobibrombernsteinsäure wirken, so erhält man in ersterem Falle Fumarsäure und Bernsteinsäure, in letzterem Falle Bernsteinsäure allein. Die Reaction verläuft also ebenso, wie Petri bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die beiden Säuren beobachtet hat.

II. Phosphorpentasulfid und Phosphortrisulfid geben mit Bibrombernsteinsäure oder deren Natriumsalz keine Spur von Thiophen, wohl aber etwas Thiomalsäure; Isobibrombernsteinsäure wird durch die beiden Phosphorsulfide vollkommen zersetzt. Dieses Verhalten ist nicht in Uebereinstimmung mit den von Paal und von Erlenmeyer aufgestellten Gleichungen für die Synthese des Thiophens.

III. Der Aethylester und der Isopropylester der Maleinsäure haben normale Dampfdichte; der Aethylester der Fumarsäure besitzt normale Dampfdichte bei 225—226°; bei höheren Temperaturen (im Dampfe von β -Naphthol) tritt Zersetzung ein. — Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Monosilbersalz der Maleinsäure wurde der saure Aether dieser Säure dargestellt und aus diesem ein Natriumsalz, welches aus Alkohol krystallisirte. Wurde dieses Salz mit Chloracetyl behandelt, so erhielt man eine ölige Substanz, welche mit absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur Aethyläther, Maleinsäure und Essigsäureäthylester lieferte.

IV. Das von Anschütz und Wirtz (*diese Berichte* XX, Ref. 419) dargestellte Phenylasparaginil scheint sich nur zu bilden in Gegenwart von Hydroxyl oder unter Umständen, unter welchen ein Hydroxyl frei werden kann. Lässt man gleiche Moleküle Anilin und des sauren Natriumsalzes der Maleinsäure aufeinander wirken, so erhält man nur Spuren von Phenylasparaginil mit einem bei 185—186° schmelzenden Körper, welcher aus kochendem Wasser in weissen Körnern krystallisirt, und welchem Verf. die Formel $C_2H_3(NH.C_6H_5) = (C_2O_2)(OH.NH_2.C_6H_5)_2$ zuertheilt. Erhitzt man die Substanz mit Barytwasser im zugeschmolzenen Rohre, so erhält man ein Salz mit 39.42 pCt. Baryum. Diphenylamin erzeugt mit dem Körper bei 140° Phenylasparaginil, Essigsäureanhydrid liefert bei derselben Temperatur Acetanilid. Neben diesem Hauptproducte entsteht bei der Reaction des Anilins mit dem sauren maleinsauren Natrium noch eine Säure, welche bei 240° noch nicht schmilzt. — In einer Besprechung der Constitutionsformeln, welche für Fumarsäure und Maleinsäure aufgestellt worden sind, entscheidet sich der Verfasser für die von Roser und Anschütz entwickelten.

Schertel.

Darstellung von Epichlorhydrin, von Ad. Fauconnier (Bull. soc. chim. 50, 212—213). Rohes Dichlorhydrin, wie es nach einer früheren Mittheilung (*diese Berichte* XX, 809, Ref.) erhalten

wird, behandelt man nach Reboul's Vorschrift mit sehr concentrirter Natronlauge, decantirt das Reactionsproduct und unterwirft es ohne Verzug der Destillation im Vacuum. Der unter 75° übergelende Antheil ist rohes Epichlorhydrin, zwischen 75—120° destillirt unverändertes Dichlorhydrin, welchem bei noch höherer Temperatur eine Mischung der beiden Monochlorhydrine in wenig beträchtlicher Menge folgt. Das rohe Epichlorhydrin ist von Wasser überlagert. Man trennt die beiden mit Hülfe eines Scheidetrichters und rectificirt das Epichlorhydrin bei normalem Drucke und ohne es vorher über Chlorcalcium zu trocknen, denn mit diesem geht feuchtes Epichlorhydrin eine Verbindung ein, aus welcher es kaum mehr abgeschieden werden kann. Die ersten unter 115° übergelenden Antheile enthalten alles Wasser, sie werden gesondert aufgefangen und wie das rohe Epichlorhydrin behandelt. Die zwischen 110—118° destillirende Portion ist rein; die höher siedenden Antheile werden einer neuen Destillation im Vacuum unterworfen. S. a. diese Berichte XXI, 735. Ref.

Schertel.

Darstellung von Aethylencyanür, von Ad. Fauconnier (*Bull. soc. chim.* 50, 214). 300 g Aethylenbromid werden in 500 g Alkohol gelöst und die Lösung in einem mit Rückflusskühler versehenen Apparate zum Sieden erhitzt. Während die Flüssigkeit im vollen Sieden erhalten wird, lässt man tropfenweise eine gesättigte Lösung von 200 g Cyankalium in Wasser zutreten. Jeder Tropfen verursacht einen Niederschlag von Bromkalium. Sobald die Reaction beendet ist, lässt man erkalten, giesst die Flüssigkeit ab und verdampft sie im Vacuum auf dem Wasserbade. Der Rückstand wird mit absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung im Vacuum anfänglich auf dem Wasserbade, dann über offener Flamme erhitzt. Das Aethylencyanür destillirt unter 10 mm Druck bei 147° und erstarrt unter dem Rezipieren zu einer farblosen, bald krystallischen, bald amorphen Masse. Die Ausbeute beträgt 75—80 pCt. der theoretischen.

Schertel.

Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf Acetylaceton, von A. Combes (*Bull. soc. chim.* 50, 145). Verf. bestätigt die von Claisen (*diese Berichte* XXI, 1150) und Zedel (*ebenda* XXI, 2178) veröffentlichten Berichtigungen seiner Untersuchung über Einwirkung von Phenylhydrazin und Hydroxylamin auf Acetylaceton, bemerkt jedoch, dass bei der letzteren Reaction ausser der von Zedel beschriebenen bei 142° siedenden Verbindung C_5H_7NO noch andere Products entstehen, deren Untersuchung ihn beschäftige.

Schertel.

Einwirkung des Kupferacetylacetonates auf Kohlenoxychlorid, von Thomas und Lefèvre (*Bull. soc. chim.* 50, 193—194). Wird Kupferacetylacetonat mit einer Lösung von Kohlenoxychlorid in

Benzol auf 60—70° erwärmt, so erhält man aus der Benzollösung einen krystallinen, bei 120—121° schmelzenden Körper, welcher durch Sublimation grosse gelbliche Nadeln liefert, die mit dem ersten Reactionsproducte anscheinend nicht identisch sind.

Schertel.

Ueber die Bestimmung der Löslichkeit einiger Salze der *n*-Capronsäure und Diäthyllessigsäure, von Paul Keppich (*Monatsh. f. Chem.* 9, 589—602). (Anschliessend an die Arbeit von Fürth *diese Berichte* XXI, Ref. 649.) *n*-Capronsäure: Silbersalz: $0.07768 + 0.0008268 t + 0.000031213 t^2$; Kalksalz: $2.727 - 0.01475 (t-0.7) + 0.0002203 (t-0.7)^2$; Barytsalz: $9.47 - 0.08975 (t-0.5) + 0.0014983 (t-0.5)^2$; Diäthyllessigsäure: Silbersalz: $0.402 + 0.000847 (t-0.7) + 0.000038 (t-0.7)^2$; Kalksalz: $30.119 - 0.2617 (t-0.7) + 0.001498 (t-0.7)^2$. Eine beigefügte Tafel enthält die Löslichkeitscurven der genannten Salze.

Gabriel.

Ueber das Glyoxalbutylin und das Glyoxal-*i*-butylin, von Joseph Rieger (*Monatsh. f. Chem.* 9, 603—612). Glyoxalbutylin, nach der von Radziszewski (*diese Berichte* XVII, 1291) angegebenen Methode aus Glyoxal, Ammoniak und *n*-Butylaldehyd dargestellt, ist ein hygroskopisches, dickes Oel vom specifischen Gewicht 1.0125 bei 20° und siedet bei 266—268° (738 mm); es liefert die Salze $(C_6H_{10}N_2)_2 C_2H_2O_4 + 2H_2O$ in Nadeln oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 159—161°, $(C_6H_{10}N_2)_2 C_2H_2O_4$, eine amorphe weisse Fällung (aus Alkohol) vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 190—195°, $(C_6H_{10}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ pomeranzengelbe Prismen, und lässt sich durch Behandlung mit Jodalkylen (Radziszewski l. c.) in folgende Oxalinbasen verwandeln: Oxalmethylbutylin $C_6H_9(CH_3)N_2$ vom Sdp. 214—216 (722 mm) und der Dichte 0.985 bei 19.8°; Oxaläthylbutylin $C_6H_9(C_2H_5)N_2$ siedet bei 218—222° (736 mm), hat die Dichte 0.9593 bei 16.5° und liefert ein amorphes Platinsalz; Oxalpropylbutylin $C_6H_9(C_3H_7)N_2$ Sdp. 226—228° und Dichte 0.9393 bei 18.9°; Oxal-*i*-butylbutylin Sdp. 231—233° (736 mm) und Dichte 0.9403 bei 13.4°; Oxalbutylbutylin vom Sdp. 242—245° (728 mm) und spec. Gew. 0.9379 bei 18.9°, bildet krystallisirte Doppelsalze mit Zink-, Cadmium- und Platinchlorid und wird durch Wasserstoffsperoxyd zu Butyloxamid $C_2H_3O_2N_2(C_4H_9)$ (seidenglänzende Nadeln, welche bei 130° sublimiren und bei 197—198° schmelzen) oxydirt. Oxal-*i*-amylbutylin $C_6H_9(C_5H_{11})N_2$, vom Sdp. 250—252° (724 mm) und spec. Gew. 0.9197 bei 18.9°, giebt ein Platinsalz in rhombischen Nadeln. — Glyoxal-*i*-butylin, analog der eingangs erwähnten Verbindung aus *i*-Butylaldehyd bereitet, ist krystallinisch, schmilzt bei 125—126°, siedet bei 256—260°, liefert die krystallisirten Salze $C_6H_{10}N_2 \cdot HCl$ vom Schmp. 105°, $C_6H_{10}N_2 HBr$ vom Schmp. 222° und $C_6H_{10}N_2 \cdot C_2H_2O_4$ vom Schmp. 194—195° und

bildet folgende Oxalinbasen: Oxalmethyl-*i*-butylin $C_6H_9(CH_3)N$ ein Oel vom Sdp. $205-206^\circ$ und spec. Gew. 0.9576 bei 16.6° , dessen Platinsalz pomeranzgelbe Tafeln, und dessen Jodmethylat $C_6H_9(CH_3)N_2 \cdot CH_3J$ rhombische Prismen vom Schmp. $245-246^\circ$ darstellt; Oxalpropyl-*i*-butylin und Oxal-*i*-amyl-*i*-butylin vom Sdp. $225-227^\circ$ resp. $246-248^\circ$ und der Dichte 0.9299 bei 20° , resp. 0.9281 bei 17.3° . Alle genannten Oxaline färben sich an der Luft gelb, riechen unangenehm carbylaminähnlich und sind mit Alkohol, Aether und Chloroform mischbar.

Gabriel.

Ueber moleculare Umlagerungen bei Synthesen aromatischer Kohlenwasserstoffe mittelst Aluminiumchlorids, von Julian Schramm (*Monatsh. f. Chem.* 9, 613—625). 1) *i*-Butylchlorid und Benzol. Wenn man in 900 g Benzol und 300 g Aluminiumchlorid allmählich mit *i*-Butylbromid versetzt und während der ganzen Zeit der Einwirkung (48 Stunden) mit Eis¹⁾ kühlt, so erhält man ein Butylbenzol (60 pCt. Ausbeute) vom Sdp. $167-167.5^\circ$ (736 mm) und der Dichte 0.8718 bei 15° , welches jedoch entgegen Gossin's Angaben (*diese Berichte* XVII, Ref. 283) nicht mit dem nach der Fittig'schen Methode bereiteten *i*-Butylbenzol (Sdp. $170-170.5^\circ$, Dichte 0.8578 bei 15°) übereinstimmt, sondern tertiäres Butylbenzol (Trimethylphenylmethan) $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$ darstellt; letzteres liefert nämlich ein bei $230-231.5^\circ$ (736 mm) siedendes, bei $13-14^\circ$ schmelzendes Bromproduct und ist gegen Brom im Sonnenlicht unempfindlich, während das *i*-Butylbenzol ein bei $232-233.5^\circ$ (739 mm) siedendes, nicht erstarrendes Bromderivat liefert und gegen Brom im Sonnenlicht sehr empfindlich ist. — Gossin's bei $152-155^\circ$ siedendes Butylbenzol wurde nicht aufgefunden. — 2) Tertiäres Butylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (im Mengenverhältnis 50:150:50) gaben unter ähnlichen Bedingungen wie sie vorangehend geschildert wurden, ebenfalls tertiäres Butylbenzol (60 pCt. Ausbeute); es findet also in diesem Falle keine Umlagerung statt. Dagegen lieferten unter Umlagerung 3) *n*-Butylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (75:300:80) unter ähnlichen Bedingungen das secundäre Butylbenzol $C_6H_5 \cdot CH(CH_3)C_2H_5$ vom Siedepunkt $173.5-174.5^\circ$ (735.5 mm) und der Dichte 0.8669 bei 15° , welches von Radziszewski bereits aus α -Phenylbromäthyl und Zinkäthyl hergestellt worden ist. — 4) Aus *i*-Amylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (170:36:170) entsteht in einer Ausbeute von 20 pCt. ein Amylbenzol vom Sdp. $187.5-188.5^\circ$ (737 mm) und der

¹⁾ Kühlt man mit Wasser von $10-15^\circ$, so wird das tertiäre Butylbenzol nur noch in einer Ausbeute von 30—40 pCt. erhalten; es tritt gar nicht mehr auf, wenn man die Temperatur auf $20-25^\circ$ steigen lässt.

Dichte 0,8683 bei 15°, welches, wie bereits Essner (*diese Berichte* XIV, 2581) angiebt, sich vom *i*-Amylbenzol (aus *i*-Amylbromid und Brombenzol) unterscheidet, also unter Umlagerung entstanden ist und somit die Formel $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ oder $C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_2H_5$ besitzt. — Aus den angeführten Untersuchungen folgt also, dass bei Einwirkung der primären Monochloride der Fettreihe auf Benzol bei Anwesenheit von Chloraluminium die Phenylgruppe nicht die Stelle des Halogens einnimmt, sondern an ein secundäres oder tertiäres Kohlenstoffatom tritt. Zur Erklärung dieser Vorgänge ist die von Kekulé und Schrötter (*diese Berichte* XII, 2280) beobachtete Umlagerung des *n*- in *i*-Propylbromid (durch Chloraluminium) nicht ausreichend, weil eine derartige Umlagerung des Haloäthers nicht immer vorangeht. Dagegen constatirte Verfasser, dass *i*-Butylchlorid durch Chloraluminium in Chlorwasserstoff und Butylen zerfällt; er ist deshalb der Meinung, dass an die in erster Linie entstandenen Alkylen (z. B. Butylen) sich Benzol in der Weise anlagert, dass die Phenylgruppe an das wenigst hydrogenisirte Kohlenstoffatom tritt [z. B. $C_6H_5 \cdot H + (CH_3)_2 : C : CH_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_3$]. Dass sich aber Alkylen (Aethylen) mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in der That zu vereinigen vermag (zu Aethylbenzol), hat Balsohn gezeigt.

Gabriel.

Ueber den Einfluss des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reactionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen, von Julian Schramm (*Monatsh. f. Chem.* 9, 842-853). Als Fortsetzung seiner Versuche an Kohlenwasserstoffen mit normalen Seitenketten (*diese Berichte* XIX, 212 und früher), beschreibt Verfasser in vorliegender Abhandlung das Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einer nicht normalen Seitenkette. I) *i*-Propylbenzol liefert bei der Bromirung mit 1 Molekül Brom a) in Gegenwart von Jod oder b) in absoluter Finsterniss ohne Jod ein Gemisch von *o*- und *p*-Brom-*i*-propylbenzol, c) im directen Sonnenlicht ein (ex)-Dibrom-*i*-propylbenzol (welches bei der Destillation völlig zerfällt), während die andere Hälfte des *i*-Propylbenzols unangegriffen bleibt. II) *i*-Butylbenzol giebt a) in Gegenwart von Jod und b) in absoluter Finsterniss ohne Jod *p*- (und ? *o*-) Brom-*i*-butylbenzol, c) im directen Sonnenlichte ein Product, welches bei der Destillation in Bromwasserstoff und einen bei 180—185° siedenden Kohlenwasserstoff zerfällt, der ein öliges Bromadditionsproduct bildet. III) Secundäres Butylbenzol (vergl. vorangeh. Ref.) wird durch 1 Molekül Brom a) in Gegenwart von Jod und b) in absoluter Finsterniss ohne Jod in ein bei 235,5—237° (739 mm) siedendes (en)-Brombutylbenzol übergeführt und c) im Sonnenlichte leicht angegriffen. IV) Tertiäres Butylbenzol (vergl. I. c.) wird durch 1 Molekül Brom

a) in Gegenwart von Jod und b) in der Finsterniss ohne Jod in ein (en)-Brombutylbenzol [Sdp. 230—230.5° (736 mm), Dichte 1.2572 bei 15°, Schmp. 13—14°] verwandelt, und c) im Sonnenlicht selbst bei Siedetemperatur nicht angegriffen. V) *i*-Amylbenzol liefert a) in Gegenwart von Jod und b) ohne Jod in der Finsterniss ein (en) Brom-*i*-amylbenzol vom Sdp. 253—255° (736 mm) und spec. Gew. 1.2144 bei 15° (bei der Oxydation *p*-Brombenzoesäure gebend) und c) am Licht ein (ex) Brom-*i*-amylbenzol, welches bei der Destillation in Bromwasserstoff und Phenyl-*i*-amylen zerfällt und durch weitere Behandlung mit noch 1 Molekül Brom bei 100° in das bei 128—129° schmelzende (ex) Dibrom-*i*-amylbenzol übergeht. — Aus den vorliegenden und früheren Beobachtungen des Verfassers erhellt also, dass bei Reaction des Broms auf aromatische Kohlenwasserstoffe absolute Finsterniss und directes Sonnenlicht in derselben Richtung wirken, wie niedere Temperatur (Kühlung) und hohe Temperatur (Siedehitze).

Gabriel.

Zur Kenntniss des Strychnins, von W. F. Loebisch und H. Malfatti (*Monatsh. für Chem.* 9, 626—633). Verfasser haben bei der Destillation des Strychnins mit Natronkalk ausser dem von Stoehr (*diese Berichte* XX, 810, 1108, 2727) bei der Destillation von salzsaurem Strychnin mit Aetzkalk beobachteten Skatol und β -Methylpyridin auch noch Carbazol (0.5 pCt. des Strychnins) erhalten. Letzteres spaltet sich schon bei 290° aus dem Alkaloid unter dem Einflusse des Natronkalks ab. (Vergl. auch Loebisch und Schoop, *diese Berichte* XX, Ref. 711.)

Gabriel.

Einwirkung von Ammoniak auf Methyläthylacrolein, von Eduard Hoppe (*Monatsh. für Chem.* 9, 634—657). Anknüpfend an die Versuche Waage's mit Propionaldehyd (*diese Berichte* XVI, 2665) hat Verfasser die Einwirkung des Ammoniaks auf Methyläthylacrolein, $C_6H_{10}O$ studirt, welches er nach dem Beispiele Raupenstrauch's (*diese Berichte* XX, Ref. 315) durch Condensation mit Natronlauge aus Propionaldehyd in einer Ausbeute von ca. 50 pCt. der Theorie gewonnen hatte. Beim Einleiten des Ammoniakgases in eine ätherische Lösung des Methyläthylacroleins bei 0° entstand vorübergehend ein höchst zersetzlicher Körper, und auch unter Anwendung von alkoholischem Ammoniak bei 100° bildete sich ein so leicht zersetzliches Product (zähe Flüssigkeit), dass sich daraus kein einheitlicher Körper isoliren liess. Als die zähe Flüssigkeit jedoch solange auf 200° im Rohre erhitzt wurde, als sich noch Ammoniak abspaltete, gelang es, ein Basengemenge zu erzielen, welches nach wiederholter Fractionirung in folgende 3 Antheile zerfiel: 1) Fraction 165—175°, aus welcher sich Picolin isoliren liess; 2) Fraction

195—198°, aus Parvolin, $C_9H_{13}N$, bestehend, welches mit dem von Waage (l. c.) erhaltenen identisch ist und beide Seitenketten in α - und β_1 -Stellung am Pyridinkern enthält, da es durch Oxydation in Isocinchomeronsäure (= $\alpha\beta_1$ -Pyridindicarbonsäure) übergeht; 3) Fraction 230—235°, in welcher sich u. A. eine Base, $C_{12}H_{19}N$, vorfindet.

Gabriel.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Methyläthylacrolein, von Eugen Ludwig (*Monatsh. für Chem.* 9, 658—674). Verfasser hat die von Lieben und Zeisel entdeckte Verbindung aus Methyläthylacrolein und Natriumbisulfit, aus welcher sich der Aldehyd durch Sodalösung nicht wieder abscheiden lässt (*diese Berichte* XVI, 786), in vorliegender Arbeit näher untersucht und als Sulfonsäure, d. h. also als Analogon der Müller'schen Acroleinsulfosäure (*diese Berichte* VI, 1445) erkannt. — Da sich nun die Natriumbisulfitverbindung in Folge ihrer grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit nicht isoliren liess, so hat Verfasser die bequemere von Zeisel und Alič aufgefundene Methode¹⁾ der directen Addition von Schwefligsäure an ungesättigte Aldehyde benutzt. Zu dem Ende wurden je 10 g Aldehyd und 30 ccm Wasser in Glasröhren mit Schwefligsäure bei 0° abgesättigt und nach dem Zerschmelzen 4 Stunden lang auf 80° erhitzt. Das Reactionproduct wurde kalt mit Baryumcarbonat abgesättigt und die filtrirte Lösung im Vacuum bei 30° eingengt, wobei sich eine weisse krystallinische Masse abschied, welche nach Abzug der geringen Menge beigemischten Baryumsulfits sich als oxyhexandisulfosaures Baryum, $C_6H_{12}O(SO_3)Ba + 2H_2O$, erwies; es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich; durch Kochen mit Barytwasser wird die Bildung von Baryumsulfit und Methyläthylacrolein bewirkt. — Verdünnt man den oben erwähnten Rohrinhalt mit dem gleichen Volumen Wasser, destillirt $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit ab und dunstet den Rückstand nach Neutralisation mit Baryt in vacuo über Schwefelsäure ein, so bleibt das Baryumsalz des sulfonirten Capronaldehydes, $(C_6H_{11}OSO_3)_2Ba$, als gummiartige Masse zurück, welche anscheinend etwas saures Baryumsulfocapronat enthält, da es, anfangs neutral, während des Eintrocknens allmählich stark sauer geworden ist. Sulfonirter Capronaldehyd entsteht auch, wenn man wässrige Schwefligsäure mit Methyläthylacrolein bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage hindurch bis zum Verschwinden des Oels stehen lässt; aus der resultirten Lösung kann man nämlich nach dem Absättigen mit Baryumcarbonat und Oxydiren mit Brom sulfocapronsauren Baryt, $C_6H_{10}O_2SO_3ba$ (hexagonale Tafeln), gewinnen. Sulfocapronsäure

¹⁾ Diese Methode ist an Crotonaldehyd erfolgreich erprobt, aber noch nicht veröffentlicht worden.

entsteht ferner aus dem oxyhexandisulfosauren Baryt nach folgender Gleichung: $C_6H_{12}O(SO_3)_2Ba + 2Br_2 + 2H_2O = C_6H_{12}O_2SO_3 + 4HBr + BaSO_4$, und liefert die Salze $C_6H_{10}O_2SO_3Ca + 1\frac{1}{2}aq$ (Schuppen) und $C_6H_{10}O_2SO_3Ag_2$ (Blättchen). — Durch Reduction mit Natriumamalgam in stets schwachsaurem erhaltener Lösung geht sowohl Oxyhexandisulfosäure, wie sulfonirter Capronaldehyd in sulfonirten Hexylalkohol über, dessen Natriumsalz, $C_6H_{12}O_4SNa$, eine amorphe, hygroskopische Masse (nicht ganz rein) darstellt und bei der Destillation mit Kalk ein aus Hexyl- und Hexenylalkohol bestehendes Gemisch (Sdp. 149.6—151.6°) ergibt. Gabriel.

Zur Kenntniss des Isochinolins, von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. für Chem.* 9, 679—684). Nachdem Verfasser gezeigt hat, dass die Alkylhalogenadditionsproducte des Papaverins bei der Oxydation in substituirte Imide der Hemipinsäure¹⁾ übergehen und folglich das Papaverin als ein Isochinolinderivat aufzufassen ist, hat er in vorliegender Arbeit das Isochinolin selbst, sowie dessen Additionsproducte mit Aethylbromid, Benzylchlorid resp. Phenacylbromid mittels Chamäleon in neutral erhaltener Lösung oxydirt und unter den Zersetzungsproducten auf Phtalimid, bezw. Aethyl-Benzyl- resp. Phenacylphtalimid gesucht und zwar mit Erfolg. Der Uebergang in Imide der Phtalsäure ist mithin eine für Isochinolin und seine Derivate typische Reaction. — Bezüglich der Eigenschaften der erwähnten Verbindungen sei folgendes erwähnt: Isochinolinbenzylchlorid ist ölig, krystallisirt schwer und zwar in Prismen. Isochinolinphenacylbromid, $C_{17}H_{14}NOBr$, krystallisirt aus Alkohol in Prismen, siedet bei 195°, schmilzt bei 205° zu einer gelbrothen Flüssigkeit und liefert ein Nitrat in weissen Krystallblättern, welches in seiner toxischen Wirkung dem entsprechenden Chinolinabkömmling Bamberger's (*diese Berichte* XIX, 3338) ähnelt. Das nicht ganz reine Phenacylphtalimid schmolz bei 156—158°²⁾. Gabriel.

Untersuchungen über Papaverin (VIII). Vergleichende Untersuchung der Säuren, $C_{10}H_{10}O_6$, aus Narcotin (Hemipinsäure) und aus Papaverin, von G. Goldschmiedt und C. Osterseher (*Monatsh. für Chem.* 9, 762—777), hat ergeben, dass entgegen den früheren Annahmen (vergl. *diese Berichte* XXI, Ref. 653 und früher) keine Identität zwischen beiden Säuren besteht, wie nachfolgende Uebersicht zeigt, in welcher sich die eingeklammerten Angaben auf die aus Papaverin erhältliche, in der nächsten Abhandlung Meta-

¹⁾ Oder vielmehr der Metahemipinsäure, wie die folgende Abhandlung lehrt.

²⁾ In reinem Zustande bei 167° nach Goedeckemeyer, *diese Berichte* XXI, 2686. — Referent.

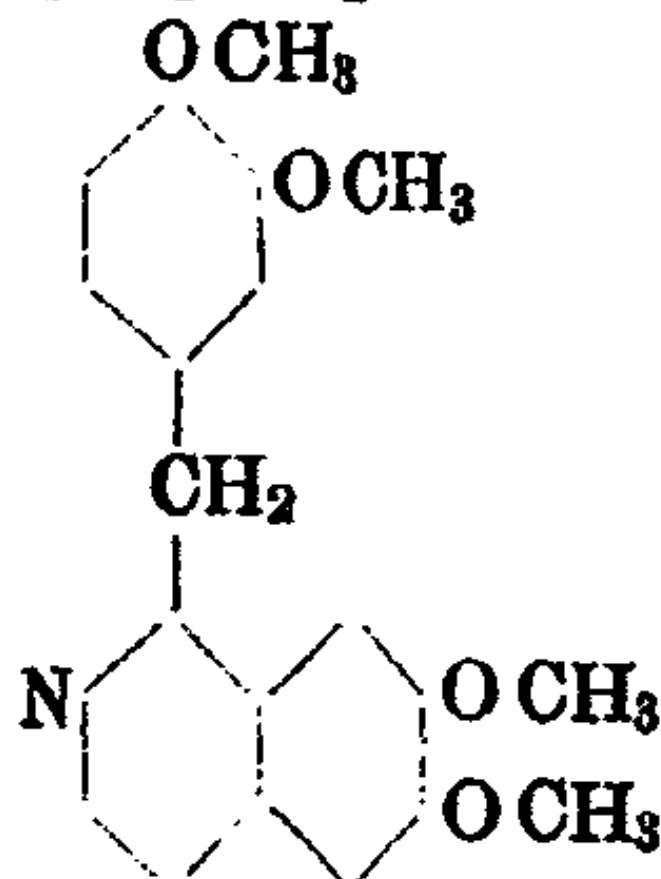
hemipinsäure genannte Säure beziehen. Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6 + 2 aq$, aus Narcotin, krystallisiert monoklin [rhombisch], beginnt sich zu verflüssigen in offener Capillare bei $160-161^\circ$ [$174-175^\circ$], und in geschlossener Capillare bei $156-158^\circ$ [$172-173^\circ.5$], zeigt bei raschem Erhitzen den höchsten Schmp. von 182° [194°]; ihr Anhydrid schmilzt bei $166-167^\circ$ [175°]; die 1-proc. Lösung der Säure giebt 1) mit Silberlösung keine Fällung [krystallinische Fällung], 2) mit Eisenchlorid orangegelbe [zinnoberrothe] Fällung; ihr Aethylimid schmilzt bei 96° [230°].

Gabriel.

Untersuchungen über Papaverin (IX), von Guido Goldschmiedt (*Monatsh. für Chem.* 9, 778—781). Constitution der in vorangehender Mittheilung erwähnten Metahemipinsäure (aus Papaverin): die Säure ist jedenfalls eine Dimethoxylphtalsäure $C_6H_2(OCH_3)(CO_2H)_2$ und zwar ein Derivat der *o*-Phtalsäure, da sie sich leicht in ein Imid und Anhydrid überführen lässt, die Fluoresceinreaction giebt und aus einem Isochinolinderivate entsteht (vergl. das zweit vorangeh. Ref.). Da sie ferner bei der Kalischmelze Protocatechusäure, $C_6H_3 \cdot CO_2H \cdot OH \cdot OH(1:3:4)$, ergiebt und dabei verschieden ist von der Hemipinsäure, $C_6H_2(OCH_3)(OCH_3(CO_2HCO_2H(=1:2:3:4))$, so bleibt für sie die Constitution



übrig. Die Structurformel des Papaverins (vergl. diese Berichte XXI, Ref. 653) erhält somit endgiltig folgende Gestalt:



Gabriel.

Ueber die Einwirkung von primären aromatischen Aminen auf Benzil, von Franz Xaver Bandrowski (*Monatsh. für Chem.* 9, 685—694). Die Condensation von Aminen und Benzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$, vollzieht sich im offenen Gefäss schon bei $100-150^\circ$; die Ausbeute an Condensationsproducten beträgt 50—90 pCt. der Theorie. Mit Anilin und *o*-Toluidin werden nur monosubstituirte, mit *p*-Toluidin und α -Naphtylamin gleichzeitig disubstituirte Verbindungen erhalten. Eigenschaften der erhaltenen Körper: Anilbenzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NC_6H_5)C_6H_5$, vom Schmp. 105° (Voigt, diese Berichte XIX, Ref. 595); *o*-Tolilbenzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NC_7H_7)C_6H_5$, gelbe Tafeln aus Alkohol.

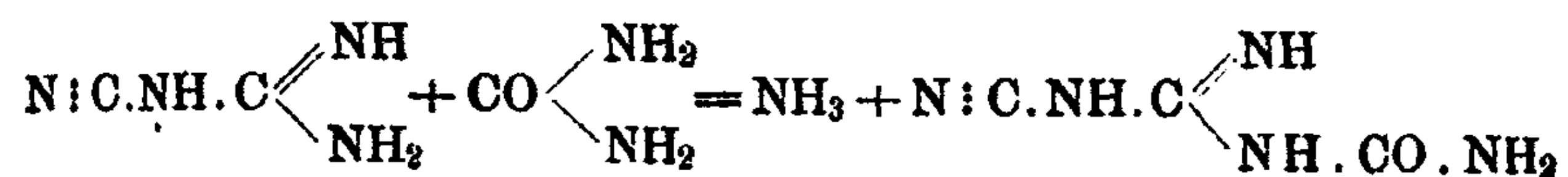
schmilzt bei 104°, löst sich leicht in Aether und Benzol; *p*-Tolilbenzil krystallisirt in gelben Säulen vom Schmp. 116—117°; *p*-Ditolilbenzil, $C_6H_5 \cdot C(NC_7H_7)C_6H_5$, ist ein hellgelbes Krystallpulver, leichter in Alkohol löslich, als die vorangehende Verbindung und schmilzt bei 161°; α -Naphtilbenzil, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NC_{10}H_7)C_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln vom Schmp. 138—139°, löst sich schwer in Ligroin, leichter in Aether, sehr leicht in Benzol; Di- α -naphtilbenzil, $C_6H_5C(NC_{10}H_7) \cdot C(NC_{10}H_7)C_6H_5$, ist in Alkohol unlöslich, krystallisirt aus Benzolbenzin in dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 218—219°. Aus *o*-Toluidin und Benzoïn gewinnt man durch $\frac{3}{4}$ -ständiges Erhitzen auf 150° *o*-Tolilbenzoïn, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(NC_7H_7)C_6H_5$, welches aus Alkohol in citronengelben, bei 141° schmelzenden Nadeln anschießt und sich leicht in Aether löst. — Die genannten Benzilderivate bilden mit verdünnten Säuren keine Salze und zerfallen durch concentrirte in Amin und Benzil. Gabriel.

Zersetzung aminartiger Stickstoffverbindungen durch Amine, von Br. Lachowicz (*Monatsh. für Chem.* 9, 695—700). Hydrobenzamid reagirt mit Aminen schon beim schwachen Erwärmen nach folgender Gleichung: $(C_6H_5CH)_3N_2 + 3NH_2R = 2NH_3 + 3C_6H_5CH \cdot NR$. Auf diese Weise wurden folgende Benzylidenderivate dargestellt: $C_7H_5 : N \cdot C_6H_5$ (aus Anilin) vom Schmp. 49° (nicht 42°, Cech); $C_7H_5 : NC_6H_4Cl$ (aus *m*-Chloranilin) vom Siedep. 338°; $C_7H_5 : NC_6H_3Cl_2$ (aus Dichloranilin vom Schmp. 63°) aus Alkohol in dünnen Tafeln vom Schmp. 84°; $C_7H_5 : NC_6H_4NO_2$ (aus *p*- resp. *m*-Nitranilin) in gelben Nadeln vom Schmp. 115° resp. 73°; $C_7H_5 : N \cdot C_7H_7$ (aus *o*-Toluidin), ein bei 309—310° [745 mm] siedendes Oel; $C_7H_5 : N \cdot C_{10}H_7$ (aus α - resp. β -Naphtylamin) in gelblichen Blättchen vom Schmp. 73° resp. in Nadelchen vom Schmp. 101°. Mit Piperidin wird Benzaldiperil, $C_7H_5 : (NC_5H_{10})_2$, vom Schmp. 81° erhalten. Auch Säureamide reagiren auf Hydrobenzamid unter Abspaltung von Ammoniak, allein erst bei höherer Temperatur, wobei Nebenreactionen eintreten. Andererseits werden Säureamide durch Einwirkung starrer Basen mehr oder weniger leicht unter Abgabe von Ammoniak zerlegt: so erhält man aus Piperidin und Formamid das Formpiperidid (*diese Berichte* XX, 106 Ref.) vom Siedep. 221.6° (corr.) und $d_4^{25} = 1.0193$.

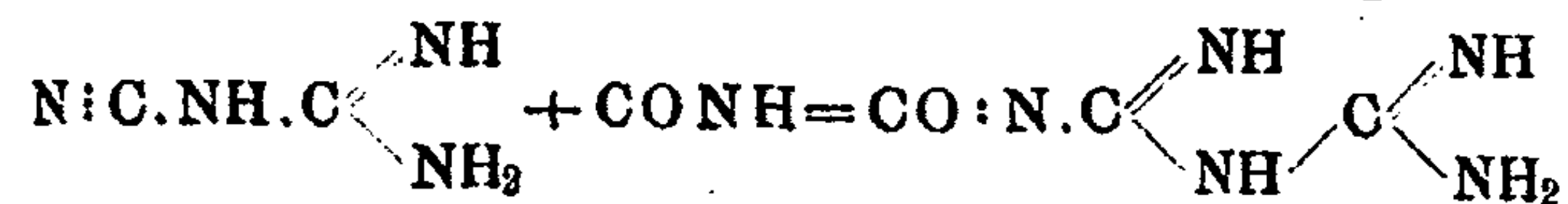
Gabriel.

Ueber eine neue Synthese und die wahrscheinliche Constitution des Ammelins, $C_3H_5N_5O$, von A. Smolka und A. Friedrich (*Monatsh. für Chem.* 9, 701—707). Erhitzt man 1.5 Dicyandiamid mit 1.08 g Harnstoff $2\frac{1}{2}$ Stunden lang auf 170—180°, so entsteht unter lebhafter Ammoniakentwicklung eine Schmelze, welche nach dem Auslaugen mit Wasser einen weissen Rückstand hinterläßt. Letzterer stellt nach dem Auflösen in Alkali, Wiederausfällen mit

Eisigsäure und wiederholtem Umkrystallisiren aus heisser Sodalösung Ammelin, $C_3H_5N_5O$, dar, (Ausbeute 1.57 g), dessen Bildung durch die Gleichung $C_2H_4N_4 + CH_4N_2O = NH_3 + C_3H_5N_5O$, ausgedrückt werden kann. Unter der Voraussetzung, dass bei dieser Reaction aus dem Harnstoff zunächst Cyansäure resp. Cyanursäure entsteht, die Reaction also durch die Gleichung $C_2H_4N_4 + CNOH = C_3H_5N_5O$ dargestellt wird, haben die Verfasser 3 Mol. Dicyandiamid mit 1 Mol. Cyanursäure gerade wie früher zusammenschmolzen und erhielten in der That ebenfalls Ammelin. Im Hinblick auf diese Bildungsweisen kann man das Ammelin entweder nach der Gleichung:



als Carbamindicyandiamid, oder nach der Gleichung:



als Carbonylbiguanid auffassen. Verfasser geben aber der ersten Auffassung gegenüber der zweiten den Vorzug, weil das Ammelin im Gegensatz zu den Biguaniden keine starke Base ist und mit Kupfer-, Cobaltsalzen etc. und Natronlauge keine gefärbten Metallverbindungen zu bilden vermag. — Die Melanurensäure, $C_3H_4N_4O_2$, welche aus dem Ammelin durch Aufnahme von Wasser und Austritt von Ammoniak entsteht, ist daher vielleicht als Dicyanamidcarbonsäure anzusprechen (vergl. diese Berichte XVI, 1074).

Gaoriel.

Ueber Oxycamphoronsäuren, von J. Kachler und F. V. Spitzer (*Monatsh. f. Chemie* 9, 708—726). Die beiden isomeren Oxycamphoronsäuren, welche bei der Behandlung der Camphoronsäure mit Königswasser entstehen (diese Berichte XVII, 443 Ref.), stimmen krystallographisch mit den beiden Modificationen der Oxycamphoronsäure überein, welche Kachler aus Camphoronsäure durch Erhitzen mit Brom und darauf folgende Behandlung mit Wasser dargestellt (*Ann. Chem. Pharm.* 159, 281) und v. Zepharovich krystallographisch untersucht hat. Die weitere Untersuchung der beiden mittels Brom erhaltenen, ursprünglich als dimorphe Formen der Oxycamphoronsäure betrachteten Säuren ergibt nun ihre chemische Verschiedenheit: sie werden fortan als α - resp. β -Oxycamphoronsäure bezeichnet. Zur Trennung wird das Gemisch der Isomeren in nicht viel warmem Wasser gelöst, nach dem Abkühlen mit kaltgesättigtem Barytwasser bis zur noch eben schwach sauren Reaction versetzt, dann mit Ammoniak deutlich alkalisirt und nun andauernd geschüttelt, wobei sich

die α -Säure als zweibasisches Baryumsalz abscheidet, während das entsprechende Salz der β -Säure in Lösung bleibt. Die α -Säure $C_9H_{14}O_7$ krystallisiert monoklin, ist in kaltem Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich, sintert gegen 100° , wird dann wieder fest und schmilzt bei $216^\circ 5$ (corr.). Die Krystalle werden an der Luft allmählich matt, gehen über Schwefelsäure, schneller bei 100° , in Anhydro- α -camphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ über und geben beim weiteren Erhitzen ein öliges, krystallinisch erstarrendes Destillat, welches mit Aether abgewaschen ein krystallinisches Pulver, das zweite Anhydrid $C_9H_{10}O_5$, darstellt. Dieses löst sich leicht in Alkohol und Wasser, schmilzt bei $135-137^\circ$ und lässt sich reiner durch Behandeln mit Acetylchlorid aus der α -Säure darstellen. Beide Anhydride gehen durch Kochen mit Wasser wieder in die ursprüngliche Säure zurück. Die Salze der α -Säure sind meist leicht löslich und spalten namentlich bei höherer Temperatur leicht Wasser ab: $C_9H_{12}KO_7$ Nadeln; $C_9H_{12}K_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$ Blättchen, giebt bei 100° $C_9H_{10}K_2O_6$; $C_9H_{12}CaO_7 + 4H_2O$ (Nadelbüschel), giebt erhitzt $C_9H_{10}CaO_6$; $C_9H_{12}BaO_7$ (schwerlösliche Blättchen), liefert bei 210° $C_9H_{10}BaO_6$; $C_9H_{12}CuO_7$ (himmelblaue Krystallmasse), oberhalb 100° zu $C_9H_{10}CuO_6$; $C_9H_{12}Ag_2O_7 + H_2O$ (Krystalldrüsen), bei 130° zu $C_9H_{10}Ag_2O_6$; $C_9H_{12}PbO_7$ feine Nadeln, durch Erhitzen zu $C_9H_{10}PbO_6$; $C_9H_{11}(C_2H_5)O_6$ entsteht, wenn man eine alkoholisch-ätherische Lösung der α -Säure mit Chlorwasserstoff absättigt, stehen und dann verdunsten lässt; die Verbindung schießt aus alkoholischer Lösung in rechtwinkligen rhombischen Tafeln vom Schmp. 158° (corr.) an, bildet in ätherischer Lösung mit Ammoniakgas das Salz $C_9H_{10}(NH_4)(C_2H_5)O_6$ (Nadeln vom Schmp. $168-170^\circ$) und giebt beim Erhitzen Alkohol und Anhydro- α -camphoronsäure. Die β -Oxycamphoronsäure ist schwerer löslich als die α -Säure, ist lufttrocken nach der Formel $C_9H_{14}O_7$ zusammengesetzt, schmilzt bei $250^\circ 9$ (corr.), wird bei 100° trübe, indem sie in Anhydro- β -camphoronsäure $C_9H_{12}O_6$ übergeht, welche den erwähnten Schmelzpunkt zeigt. Bei $140-150^\circ$ sublimiert die Säure in langen Nadeln, welche aber bei $183-186^\circ$ schmelzen und aus Wasser umkrystallisiert wieder bei $250^\circ 9$ schmelzen. Die Säure bildet 1-, 2- und 3-basische Salze, von denen die dreibasischen Salze des Baryums und Bleis unlöslich sind: $C_9H_{12}K_2O_7 + \frac{1}{2}H_2O$, hygroskopisch, bei 140° in $C_9H_{10}K_2O_6$ übergehend; $C_9H_{12}BaO_7 + 4H_2O$ (Nadeln); $C_9H_{12}Ag_2O_7 + H_2O$ krystallisiert; $C_9H_{11}Ba_3O_7$ pulverig; $C_9H_{11}Pb_3O_7$ voluminös; $C_9H_{11}(C_2H_5)O_6$, Nadeln vom Schmp. $158^\circ 5-159^\circ 5$ (corr.), wird analog der entsprechenden α -Verbindung dargestellt und liefert $C_9H_{10}(C_2H_5)(NH_4)O_6$ vom Schmp. 165° . — Was die Entstehungsweise der Oxycamphoronsäuren beim Erhitzen der Camphoronsäure mit Brom im geschlossenen Rohr angeht, so ist zu bemerken, dass nicht etwa zunächst ein Bromproduct sich bildet, welches sich

erst mit Wasser in eine Oxysäure umsetzt, sondern es entstehen neben HBr die beiden Anhydrosäuren $C_9H_{12}O_6$ (diejenige vom Schmp. 250° 9 liess sich thatsächlich isoliren) und diese gehen durch Wasser in die Oxycamphoronsäuren über.

Gabriel.

Ueber Phenylglycin-*o*-carbonsäure sowie über die Gewinnung von Glycocoll und seinen Derivaten, von J. Mauthner und W. Suida (*Monatsh. f. Chemie* 9, 727—735). Statt nach der gewöhnlichen Herstellungsweise von Glycocollderivaten auf 1 Mol. Halogenessigsäure 2 Mol. der entsprechenden Base anzuwenden, wovon eines zur Bindung des entstehenden Halogenwasserstoffs verbraucht wird, haben Verfasser dies zweite Molekül Base durch eine äquivalente Menge Metallcarbonat ersetzt, wodurch nicht blos Material gespart, sondern auch die Reaction befördert wird. Auf diese Weise wurden dargestellt: 1) Phenylglycin-*o*-carbonsäure $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, indem man 20 g Anthranilsäure, 20.6 g Chloressigsäure und 32.8 g Soda in 1 L Wasser mehrere Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers kochte, nach dem Erkalten mit Salzsäure übersättigte und 1 Tag stehen liess, wobei sich die gewünschte Säure als hellgelbes Krystallpulver vom Schmp. 207° (unter Schäumen) abscheidet. Sie ist in Alkohol, Eisessig und Aether, fast gar nicht in Benzol und Chloroform löslich. Salze: $C_9H_7NO_4Ca$ wird voluminös durch Alkohol gefällt; $C_9H_7NO_4K$ Blättchen aus verdünntem Alkohol; $C_9H_7NO_4Ba + 2H_2O$ breite Nadeln; $C_9H_7NO_4Ag_2$ äusserst lichtempfindliche Fällung; $C_9H_8NO_4 \cdot C_2H_5$ krystallinisch erstarrendes Oel. 2) Glycocoll wurde durch 7—8 stündiges Kochen von 50 g Chloressigsäure, 53 g Soda und überschüssiges, stetig erneutes Ammoniak in einer Ausbeute von 16—18 pCt. der theoretischen Menge erhalten; noch besser als Soda wirkt Bleicarbonat. — Aus Chloressigsäure und Soda allein gewinnt man, wenn die Lösung äquimolecularer Mengen 3—4 Stunden gekocht wird, 75 pCt. der theoretischen Menge an Glycolsäure: letztere wird isolirt, indem man die Lösung mit Essigsäure ansäuert, mit concentrirtem Calciumacetat versetzt und die nach einiger Zeit abgeschiedenen Krystallbüschel mit Oxalsäure zerlegt.

Gabriel.

Ueber einige aromatische Derivate des Oxamids und der Oxaminsäure, von J. Mauthner und W. Suida (*Monatsh. f. Chemie* 9, 736—750). Oxal-*o*-toluidsäure (vergl. *diese Berichte* XVIII, Ref. 751); ihr Ester entsteht aus einem äquimolecularen Gemisch von Oxalester und *o*-Toluidin bei erhöhter Temperatur und wird von der gleichzeitig entstandenen geringen Menge Oxaltoluid durch Alkohol, in welchem er leicht löslich ist, getrennt und dann durch Kalilauge in das Kalisalz der Oxaltoluidsäure verwandelt. Letztere wird durch Acetylchlorid oder allein durch Erhitzen in Oxaltoluid übergeführt,

[55*]

welches man auch aus *o*-Toluidin (1 Mol.) und entwässerter Oxalsäure (2 Mol.) bei 220° bereiten kann; das Oxaltoluid schmilzt übrigens bei 207—208° (nach Weiss 210°; vergl. dagegen l. c.) und scheint identisch mit Ladenburg's Polyformotoluid. — Oxaniliddi-*o*-carbonsäure (CO₂H · C₆H₄ · NH · CO—)₂ erhält man sowohl durch Oxydation des Oxal-*o*-toluids mit Chamäleon als auch durch Erhitzen von 2 Mol. Anthranilsäure und 1 Mol. Oxalester auf 140—150°; sie stellt, aus ammoniakalischer Lösung gefällt, einen thonerdeartigen Niederschlag dar; Salze: C₁₆H₁₀N₂O₆Cu + CuO grüne Fällung, C₁₆H₁₀Ag₂N₂O₆ weisser Niederschlag. — Oxalxylylsäure C₈H₉NH · CO · CO₂H (aus *α*-*m*-Xylidin und äthyloxalsaurem Kali bei 180—190°) krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, schmilzt bei 128—129°, liefert die Salze C₁₀H₁₀AgNO₃ (breite Nadeln), C₁₀H₁₀CaNO₃ + 1 H₂O (Nadeln), und geht durch Erhitzen in Oxalxylylid C₁₈H₂₀N₂O₂ über, welches aus Benzol und Eisessig in flachen Nadeln vom Schmp. 210° anschießt. (Vergl. Genz, *diese Berichte* III, 227.) — Oxal-*ψ*-cumidsäure C₉H₁₁ · NH · CO · CO₂H krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmp. 167°, enthält 1 Mol. Krystallwasser, giebt die Salze C₁₁H₁₁NaNO₃ + 3 H₂O (Blättchen), C₁₁H₁₂KNO₃ + C₁₁H₁₃NO₃ (Nadeln), (C₁₁H₁₂NO₃)₂Ca + H₂O (Krystallpulver), C₁₁H₁₂AgNO₃ + C₁₁H₁₃NO₃ (Nadelbüschel), C₁₁H₁₂AgNO₃ (krystallinische Fällung) und geht durch Erhitzen über in Oxal-*ψ*-cumid, welches aus Eisessig in Nadeln vom Schmp. 230° krystallisirt und auch direct aus entwässerter Oxalsäure und der Base darstellbar ist. Gabriel.

Ueber die durch Kallilauge aus den Alkylhalogenadditionsproducten des Papaverins abscheidbaren Basen, von Alfred Stransky (*Monatsh. f. Chem.* 9, 751—764). Im Anschluss an Goldschmiedt's Untersuchung (*diese Berichte* XXI, Ref. 653) über das Papaverinbenzylchlorid u. s. w. hat Verfasser das Verhalten folgender Alkylhalogenadditionsproducte gegen Kali studirt: 1. Papaverinäthylbromid giebt in kochender wässriger Lösung mit 2 Th. Kali versetzt und fünf Stunden lang gekocht ein braunes Harz, welches beim Schütteln krystallisirt und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und aus Alkohol prismatische Tafeln bildet, welche bei 72° schmelzen und das Oxyd der Ammoniumbase, (C₂₀H₂₁NO₄ · C₂H₅)₂O, darstellen. Letzteres liefert folgende Salze: C₂₀H₂₁NO₄ · C₂H₅Cl aus Alkohol in rhombischen Nadeln vom Schmp. 80°, (C₂₀H₂₁NO₄ · C₂H₅Cl)₂PtCl₄ und (C₂₀H₂₁NO₄ · C₂H₅Cl)C₈H₂N₃O₇ (Pikrat) in lichtgelben Tafeln, (C₂₀H₂₁NO₄ · C₂H₅)₂Cr₂O₇, gelbe Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 78°. 2. Papaverinbenzylchlorid liefert in ähnlicher Weise das Ammoniumoxyd, (C₂₀H₂₁NO₄ · C₇H₇)₂O, welches erst nach wiederholtem Umkrystallisiren der dem Harz mit Wasser entzogenen Base aus absolutem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 165° erhalten

wird; daraus wurden dargestellt die Salze: ein Chlorid, Chloroplatinat (vergl. loc. cit.), ferner $(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_7)_2Cr_2O_7$ in Tafeln vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 85° und das Pikrat $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_7 \cdot C_6H_2N_3O_7$ in Tafeln vom Schmp. 185° . 3. Papaverinmethyljodid (30 g in 300 g Wasser) wird kochend allmählich mit 60 g Kali versetzt und nur 20 Minuten lang gekocht; das Product schießt aus Alkohol in grünlichgelben Nadeln vom Schmp. 215° an, welche an der Luft verwittern, nach dem Trocknen bei 100° sich als das Hydroxyd $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3OH$ erweisen und folgende Salze liefern: $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot CH_3Cl$, Nadeln vom Schmp. 75° , $(C_{20}H_{21}NO_4CH_3)_2H_2PtCl_6$, Tafeln, $(C_{20}H_{21}NO_4CH_3)_2Cr_2O_7$, Nadelchen vom Schmp. 85° , Pikrat in Tafeln vom Schmp. 305° . (Vergl. die entgegengesetzten Angaben von Claus und Huetlin über Basen aus den Papaverinalkylhalogeniden in diesen Berichten XVIII, 1579.)

Gabriel.

Zur Constitution der Chinaalkaloide; I. Das Cinchonin, von Zd. H. Skraup (*Monath. f. Chem.* 9, 783—827). Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden umfangreichen Mittheilung, welche von der Untersuchung der syrupösen Nebenproducte bei der Oxydation des Cinchonins handelt, liegen bereits in einer vorläufigen Notiz (vergl. diese Berichte XIX, Ref. 760) vor. Auf die Einzelheiten der Untersuchung, welche wesentlich in complicirten Trennungen besteht, wird verwiesen. Zur Ergänzung der vorläufigen Mittheilung diene folgendes:

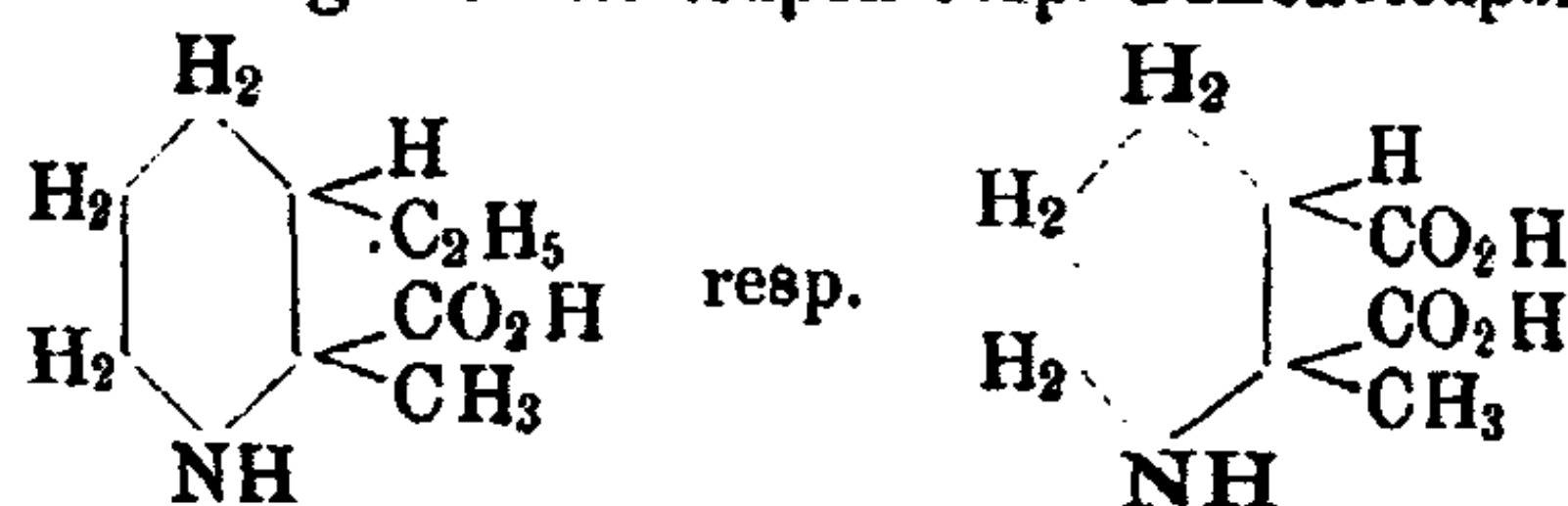
Der Cinchoninsyrup, d. i. das von Cinchoninsäure befreite Nebenproduct bei der Oxydation des Cinchonins, wird durch Behandlung mit Baryt u. s. w. und Alkohol geschieden in einen alkoholunlöslichen Antheil (A) und einen alkohollöslichen Antheil (B). A besteht aus einem amorphen Barytsalz; das daraus bereitete Bleisalz $(C_8H_{12}NO_4)_2Pb$ stellt ein amorphes gelblichweisses bis weisses Pulver dar, ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol und Aether löslich, liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf $120-130^\circ$ ein acetylirtes Salz $C_8H_{10}(C_2H_3O)NO_4Pb + 2H_2O$ (oder $[C_8H_{11}(C_2H_3O)NO_4]_2Pb + PbO + 4H_2O$) als krystallinisches Pulver und giebt bei der Zinkstaubdestillation Pyridin und ein höheres Homologes (Picolin?). Aus dem Salz $(C_8H_{12}NO_4)_2Pb$ konnte die Säure $C_8H_{13}NO_4$, Cincholeuponsäure genannt, nur als hygroskopisches Pulver erhalten werden; ihre Gewinnung in krystallinischer Form geschieht wie folgt. Das Barytsalz A (oder das Bleisalz) giebt bei der Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure ein Nitrosoderivat der Cincholeuponsäure, $C_8H_{12}N_2O_5$, welches aus Wasser in gelblichen Tafeln oder Prismen anschießt, bei $161-163^\circ$ schmilzt, dem rhombischen System angehört (Messungen) und beim Eindampfen mit Salzsäure unter Abgabe von Salpetrigsäure in das Chlorhydrat, $C_8H_{13}NO_4 \cdot HCl$

(rhombische Tafeln, bei 180° sinternd, bei 192—194° schmelzend zeigt $[\alpha] = +34.4^\circ$) übergeht. Aus dem Chlorhydrat kann man mittelst Silberoxyd u. s. w. die freie Cincholeuponsäure bereiten: sie krystallisirt (monoklin?) mit 1 Mol. Wasser in Prismen, ist leicht in Wasser löslich und schmilzt lufttrocken bei 125—127° unter Gasentwicklung, dagegen bei 221—222° (Gasentwicklung), wenn sie zuvor bei 120—125° entwässert war. — Im Antheil B sind ausser erheblichen Mengen Cincholeupon- und Cinchoninsäure eine Reihe von Basen enthalten, von denen folgende zwei und zwar mit Hilfe der Platin- und Golddoppelsalze isolirt werden konnten¹⁾:

1. Cincholeupon, dessen Chlorhydrat $C_9H_{17}NO_2 \cdot HCl$ rhombisch krystallisirt, bei 198—200° unter Gasentwicklung schmilzt und äusserst schwach links dreht; das Goldsalz $C_9H_{17}NO_2 \cdot HAuCl_4$ bildet gelbe, bei 203° schmelzende Blättchen; das Platinsalz ist $(C_9H_{17}NO_2)_2H_2PtCl_6 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Das salzsaure Cincholeupon wird durch Chromsäure zu Cincholeuponsäure oxydirt, liefert bei der Zinkstaubdestillation das Aethylpyridin von Wischnegradsky, Weidel und Hazura, giebt mit Essigsäureanhydrid die Verbindung $C_9H_{16}(C_2H_3O)NO_2$ in rhombischen Krystallen vom Schmp. 121° (welche als einbasische Säure erscheint, da sie ein Silbersalz $C_9H_{16}(C_2H_3O)NO_2Ag + \frac{1}{2}H_2O$ bildet) und reagirt mit Jodmethyl unter Bildung eines Körpers, welcher nach der Entjodung in das Goldsalz $C_9H_{16}(CH_3)_2NO_2 \cdot AuCl_4$ (Schüppchen) verwandelt werden kann. Das Nitrosocincholeupon, $C_9H_{16}(NO)NO_2$, tritt in Blättchen vom Schmp. 83—84° auf und giebt das Salz $(C_9H_{16}N_2O_3)_2Ca + H_2O$.

2. Eine Base, C_9H_7NO , identisch mit dem Kynurin von Schmiedeberg und Kretschy.

An vorstehend mitgetheilte Resultate knüpft Verfasser Betrachtungen über die Constitution des Cinchonins, aus welchen nur folgendes angeführt werden mag. Cincholeupon resp. Cincholeuponsäure werden



formulirt; beide entstammen der »zweiten Hälfte« des Cinchonins, d. h. dem Theile des Moleküls, welcher bei der Oxydation nicht in Cinchoninsäure übergeht. Das Kynurin dagegen entsteht nicht aus der »zweiten Hälfte« sondern bildet sich secundär aus der Cinchoninsäure.

Gabriel.

¹⁾ Ein dritter Körper, welcher das Goldsalz $C_{13}H_{16}NO_2 \cdot AuCl_4$ bildete und in der vorläufigen Mittheilung aus Versehen $C_{13}H_{13}NO_2$ formulirt worden ist (*diese Berichte* XIX, Ref. 761), liess sich bisher nicht aufklären.

Studie über Azotoluole, von J. V. Janovsky (*Monats. f. Chem.* 9, 828—841). Verfasser hat die Resultate vorliegender Arbeit grösstentheils bereits in *diesen Berichten* XX, 363 und XXI, 1213 mitgeteilt. Hinzuzufügen ist Folgendes bezüglich der Nitroderivate des *p*-Azotoluols vom Schmp. 144°. Trägt man 100 g Azotoluol in 300 ccm Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.51), ohne 30—35° zu überschreiten, ein, so resultirt eine Lösung, welche allmählich krystallinisch erstarrt. Das gewaschene Product giebt an kaltes Aceton Dinitroazotoluol (Schmp. 114°) ab; der Rückstand liefert mit Aether behandelt 2 Producte: ein schwerlösliches (α) und ein in heissem Aceton leicht lösliches (β) Trinitroazotoluol. α -Trinitroazotoluol schmilzt aus Eisessig umkrystallisirt bei 189° (uncorr.), die β -Verbindung tritt in Nadeln vom Schmp. 138° auf. Wenn man α -Trinitroazotoluol in Salpetersäure (1.51) löst und die Lösung freiwillig verdunsten lässt, so scheiden sich gelbe, blauschillernde, asymmetrische Krystalle von Tetranitroazotoluol (Schmp. 198—200°) ab.

Gabriel.

Ueber einige Derivate der *m*-Methylphenylelessigsäure, von Michael Seńkowski (*Monatsh. f. Chem.* 9, 854—862). Die genannte Säure (vergl. Radziszewski und Wispek, *diese Berichte* XVIII, 1279) bildet einen Methylester resp. Aethylester vom Siedepunkt 228—229° resp. 237—238° von der Dichte 1.044 bei 15° resp. 1.018 bei 17°,5 und eine Dinitrosäure vom Schmp. 173—174°, deren Salze schon in wässriger Lösung unter Abspaltung von Dinitroxylol (Schmp. 93°) zerfallen und deren Methylester resp. Aethylester bei 41° resp. 68° schmelzen und aus Benzin in Nadelchen anschiessen.

Gabriel.

Das Additionsproduct von Papaverin und *o*-Nitrobenzylchlorid hat Erhard v. Seutter (*Monatsheft für Chemie* 9, 857—862) durch fünfstündiges Erhitzen einer innigen Mischung der beiden Componenten im Verhältniss 20:12 bei 100° erhalten. Der Körper ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich und bildet hellgelbe Krystalle, deren Krystallwassergehalt sich in Folge schneller Verwitterung schwer bestimmen lässt (gef. ca. 13—24 pCt. Wasser). Die bei 110° entwässerte Substanz $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_6(NO_2)Cl$ erweicht bei 105°, wird bei 114° durchsichtig gelb, bei 125° wieder undurchsichtig und zerfällt bei 140—150°. Das Nitrat, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_6(NO_2)NO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet grosse Prismen, welche sich in kaltem Wasser fast gar nicht lösen. Das Pikrat, $C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_6(NO_2)C_6H_2N_3O_7$, stellt zugespitzte, bei 215° schmelzende Prismen, das Bichromat $(C_{20}H_{21}NO_4 \cdot C_7H_6NO_2)_2Cr_2O_7$ gelbe Prismen und das Platinsalz eine krystallinische Fällung dar.

Gabriel.

Notiz über das Methysticin, von C. Pomeranz (*Monatsh. f. Chem.* 9, 863—865). Das Methysticin aus *Makropiper methysticum* (Kawa-Kawa) ist stickstofffrei, indifferent, nicht flüchtig, schmilzt bei 131°, bildet lange, seidenglänzende Nadeln, löst sich in heissem Wasser, Aether und Petroläther schwer, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, ergab 65.33—65.47 pCt. Kohlenstoff und 5.03—5.15 pCt. Wasserstoff, liefert bei der Kalischmelze Protocatechusäure und giebt durch längeres Kochen mit Kalilauge eine aus Alkohol in zarten Kryställchen anschliessende, bei 180° unter Zerfall schmelzende Säure (C = 64.26, H = 4.85 pCt.), welche durch Oxydation in Piperonylsäure übergeht.

Gabriel.

Zur Kenntniss des Colchicins, von G. Johanny und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 9, 865—881). Verfasser haben die durch die beigefügten Formeln veranschaulichten Beziehungen zwischen Colchicin $C_{15}H_9(OCH_3)_3(NH.COCH_3)CO_2C_2H_5$, Colchicein $C_{15}H_9(OCH_3)_3NH.COCH_3CO_2H$ und Trimethylcolchicinsäure $C_{15}H_9(OCH_3)_3(NH_2)CO_2H$, welche bisher nur auf analytischem Wege gefunden worden sind (*diese Berichte* XXI, Ref. 240), nunmehr auch auf synthetischem Wege durch die vorliegende Untersuchung nachgewiesen.

1. Colchicein (10 g) wird durch vierstündige Digestion mit 7.2 g Jodmethyl und 1.0 g Natrium in 50 ccm Holzgeist bei 100° in Colchicin zurückverwandelt; daneben entsteht Methylcolchicin, $C_{15}H_9(OCH_3)_3(N.CH_3.COCH_3)CO_2CH_3$, ein spröder, amorpher, gelber, wasserlöslicher Körper, welcher durch Kochen mit sehr verdünnter Salzsäure Methylcolchicein, $C_{15}H_9(OCH_3)_3(N.CH_3.COCH_3)CO_2H$, liefert. Letzteres, tritt in weissen Nadeln auf und wird durch Salzsäure bei 165° unter Abspaltung von Chlormethyl und Methylamin (neben Ammoniak) zerlegt.

2. Durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung lässt sich gleichfalls Colchicein in Colchicin überführen.

3. Trimethylcolchicinsäure geht durch Acetylierung (Erhitzen mit einem Gemisch von Benzol und Essigsäureanhydrid auf 100°) in Colchicein über. Die in letzterem vorhandene Acetylgruppe haftet angesichts ihrer leichten Abspaltbarkeit an Stickstoff und nicht an Kohlenstoff.

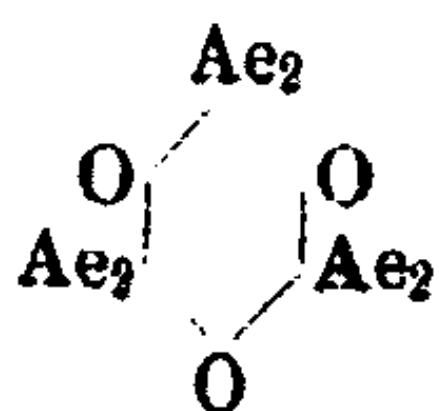
4. Trimethylcolchicinsäure¹⁾ (Natriumsalz) und Jodmethyl in äquimolekularen Mengen zusammengebracht (in Methylalkohol bei 110°) gaben unter Ersatz der beiden Amidwasserstoffe der Säure Trimethylcolchidimethinsäure, $C_{15}H_9(OCH_3)_3(N[CH_3]_2)CO_2H \cdot \frac{1}{2}H_2O$, welche in Säulen anschiesst, bei 124° erweicht und bei 126° ge-

¹⁾ Die Säure giebt eine Verbindung mit Methylalkohol $C_{19}H_{21}NO_5 \cdot 2CH_3O$, welche feine Nadeln darstellt.

schmolzen ist; lässt man dagegen einen Ueberschuss von Jodmethyl und Natriummethylat auf Trimethylcolchicinsäure wirken, so resultirt das Jodmethylat des Trimethylcolchidimethinsäureesters, $C_{15}H_9(OCH_3)_3 \cdot (CO_2CH_3)N(CH_3)_2CH_3J + H_2O$, welches, aus Wasser umkrystallisirt, bei 237° ohne vorherige Schmelzung verkohlt; das Jodmethylat giebt durch Behandeln mit Silberoxyd eine Substanz, welche schon beim Erhitzen auf 100° deutlich nach Trimethylamin riecht, enthält also den Complex $-N(CH_3)_3J$. Gabriel.

Neue Beobachtungen über Bindungswechsel bei Phenolen, von J. Herzig und S. Zeisel (*Monatsh. f. Chem.* 9, 882—899). Durch vorliegende Untersuchung wird die Vermuthung der Verfasser, dass der alkaliunlösliche Antheil des Reactionsproductes aus Phloroglucin etc. als ein Gemenge von Aethyläthern der »gemischten Pseudoformen« des Phloroglucins anzusprechen sei (*diese Berichte* XXI, Ref. 437), vollauf bestätigt. Das betreffende indifferente Oel siedet bei $190-193^\circ$ unter 24 mm Druck; seine Zusammensetzung wechselt von Fall zu Fall, da die Aethoxylbestimmungen an Substanz verschiedener Darstellung 21.3—31.3 pCt. (OC_2H_5) ergaben. Einige der Componenten des Gemenges liessen sich ermitteln durch Untersuchung der krystallisirten Producte, welche aus dem Oel durch Kochen mit Jodwasserstoff vom Sdp. 127° hervorgehen. Dabei resultirte nämlich ein krystalldurchsetztes Oel, welches mit Aether (A.) gelöst und dann mit Kali geschüttelt wurde; der alkalilösliche Antheil lieferte nach wiederholter Krystallisation aus 60—70 pCt. Alkohol zwei Körper, von welchen der leichter lösliche aus dem bei $91-95^\circ$ schmelzenden Pentaäthylphloroglucin (1 c.), der schwerer lösliche aus Tetraäthylphloroglucin, $C_{14}H_{22}O_3$, besteht. Letzteres krystallisirt aus Holzgeist in monosymmetrischen Prismen vom Schmp. $209-212^\circ$ und enthält ein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom. Dies ergiebt sich einerseits aus der acidimetrischen Bestimmung des Körpers, andererseits aus seiner Ueberführbarkeit in den Monoäthyläther, $C_{14}H_{21}O_3(C_2H_5)$, eine dickliche, indifferente Flüssigkeit, und in das Monacetat, $C_{14}H_{21}O_3(C_2H_3O)$, Krystalle vom Schmp. $60-62^\circ$. Aus beiden letztgenannten Verbindungen lässt sich das Tetraäthylphloroglucin wieder abscheiden. Tetraäthylphloroglucin reagirt in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Brom unter Bildung eines alkalilöslichen Bromproductes. — Das Pentaäthylphloroglucin verwandelt sich langsam im Dunkeln, schneller am Licht unter Sauerstoffaufnahme in ein Oel und giebt ein alkaliunlösliches Monobromderivat. — Der in dem Aether (A) nach dem Schütteln mit Kalilauge verbleibende alkaliunlösliche Antheil enthält secundäres Hexaäthylphloroglucin, $C_6(C_2H_5)_6O_6$, welches bei $200-205^\circ$ unter 27 mm Druck siedet, in rhombischen oder hexagonalen Tafeln vom Schmp. $65-68^\circ$

aus 50 procentiger Essigsäure anschießt; und, da es von kochender Jodwasserstoffsäure nicht verändert wird, als Hexaäthyltriketo-hexamethylen



aufzufassen ist; auffallender Weise scheint es aber weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin zu reagieren.

Gabriel.

Ueber Moleculargewicht und Atomigkeit des Perseits, von Maquenne (*Compt. rend.* 107, 583—586). Bei Fortsetzung seiner Untersuchung (*diese Berichte* XXI, Ref. 403) hat Verfasser gefunden, dass Perseit die Formel $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_7$ (nicht $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$) besitzt, also kein Isomeres des Mannits darstellt und als ein siebenatomiger Alkohol anzusprechen ist. Perseit liefert nämlich beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: 1) ein Heptin C_7H_{12} vom Siedepunkt $102-105^\circ$ und dem spec. Gewicht 0.78 und 2) Heptyljodid $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{J}$, welches zwischen $192-196^\circ$ bei Atmosphärendruck unter Zerfall (resp. zwischen $92-95^\circ$ bei $40-50$ mm Druck) siedet und offenbar etwas Jodheptin enthält, da es durch Behandlung mit alkoholischem Kali ein Gemisch von C_7H_{12} und C_7H_{14} (Sdp. $91-93^\circ$, Dichte 0.732 bei 18°) giebt. Eine Dibenzylidenverbindung $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_7$ in verfilzten Nadeln, welche bei 215° erweichen und sich kaum in siedendem Alkohol lösen, wird ähnlich der entsprechenden Mannitverbindung (Meunier, *diese Berichte* XXI, Ref. 532) aus Perseit und Benzaldehyd mittelst salzsäuregesättigten Alkohols erhalten.

Gabriel.

Ueber Paraffin im Erdöl, von R. Zaloziecki (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, 261—318). Auf die umfangreiche Abhandlung, in welcher die Art des Vorkommens des Paraffins im Erdöl und die Abscheidung desselben eingehend besprochen wird, kann hier nur verwiesen werden.

WIII.

Ueber trocknende Oele, von K. Hazura (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 2, 312). Es wird ein Verfahren beschrieben, welches sich zur Feststellung der Zusammensetzung der ungesättigten Fettsäuren der Fette und Oele eignet und sich auf in *diesen Berichten* schon früher mitgetheilte Regeln gründet, nach welchen die Oxydation der alkalischen Lösungen der ungesättigten Fettsäuren verläuft. Die Details siehe im Original.

WIII.

Analytische Chemie.

Ueber die Ermittlung des Bleigehaltes von Zinnlegirungen durch Bestimmung des specifischen Gewichts derselben, von Cl. Winkler (*Chem.-Ztg.* XII, No. 75, 1229). Am einfachsten lässt sich der Bleigehalt einer Zinnbleilegirung; wenn eine grössere Quantität derselben vorhanden ist, mit annähernder Genauigkeit durch Ermittlung des specifischen Gewichts feststellen. Es wird ein einfacher Apparat beschrieben, mittelst welchem man die Menge des durch ein bekanntes Gewicht der Legirung verdrängten Wassers rasch und genau messen kann. Die Firma Robert Muencke, Berlin, liefert denselben.

VIII.

Bestimmung des verfügbaren Sauerstoffs in den Hyperoxyden mittelst gasförmiger Salzsäure, von L. L. de Koninck und Ad. Lecrenier (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 12, 352). Verfasser modificiren das Bunsen'sche Verfahren dahin, dass die mit Wasser übergossene Probe durch Einleiten von Salzsäuregas zersetzt wird. Während und nach der Reaction wird Kohlensäure eingeleitet zur völligen Uebertreibung des Chlors in das vorgelegte Jodkalium.

VIII.

Bestimmung des Schwefels im Eisen und in den von Salz- und Schwefelsäure zersetzbaren Schwefelmetallen, von L. L. de Koninck (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 2, 311). Nach einem früher vorgeschlagenen Verfahren leitet der Verfasser den aus dem Roh- oder Gusseisen mit Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff durch Silberlösung, worauf dann das gebildete Schwefelsilber nach dem Abfiltriren mit Bromwasser zersetzt und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt wird. Zweckmässig ersetzt man nun die Silberlösung durch eine mit Chlorammonium (2 pCt.) gemischte Quecksilbercyanidlösung (4 pCt.). Man erhält dann leicht filtrirbares Quecksilbersulfid, das mit Bromwasser behandelt rasch eine Lösung liefert, aus welcher nach dem Erwärmen die Schwefelsäure direct gefällt werden kann.

VIII.

Bestimmung von Phosphorsäure in Thomasschlacke, von A. v. Reis (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 12, 354—362). Eingehende Besprechung der zu diesem Zweck empfohlenen Methoden. Der Verfasser empfiehlt für Massenanalysen das Müller'sche Verfahren (*Naturforscher-Versammlung* 1887) das von ihm noch in einigen Punkten abgeändert wird, für Einzelanalysen Kennepohl's Methode, in sehr eiligen Fällen Thilo's Titrimethode.

VIII.

Neue Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehalts der Luft für hygienische Zwecke, von G. Lunge und A. Zeckendorff (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 14, 395). Als Maassstab dient die Anzahl von Luftfüllungen, welche man aus einer zu diesem Zweck construirten Kautschukbirne durch eine mit Phenolphthalein gefärbte Natriumcarbonatlösung durchpressen muss, bis Entfärbung eintritt.

viii.

Ueber den Gebrauch der Knochenkohle zur Entfärbung dunkler Zuckerlösungen, von E. Bauer (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 13, 385—390). Es wird die Absorptionskraft der Kohle für Zucker und die Umstände, welche darauf Einfluss ausüben, studirt, Die Resultate sind in Folgendem zusammengefasst: Die procentuale Absorption des Zuckers selbst nimmt, wie Walberg beobachtet hat, mit der Concentration ab. Die Form der Knochenkohle beeinflusst die Wirkung ebenso, wie mechanische Bewegung. Der Salzgehalt der Melasse bewirkt keine Verminderung der Absorption. Bei den gewöhnlichen Verhältnissen ist die Absorption in 20 Minuten vollendet. Eine Inversion des Zuckers findet dabei nicht statt. In salzsaurer und essigsaurer Lösung findet unbeschadet der Absorption des Farbstoffes eine verhältnissmässig ganz unbedeutende Aufnahme von Zucker statt. In reiner Zuckerlösung wird mehr absorbirt, als in Melasse, in letzterer mehr, als in Osmosewasser.

viii.

Vermeidung gewogener Filter beim Wiegen gewisser Niederschläge und Verhinderung der Reduction durch Filtrirpapier, von L. L. de Koninck (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 15, 427). Der Verfasser zieht für die Bestimmung von Ammoniak, Arsen, phosphorsaurer Ammonmagnesia, Zink und Cadmium der Wägung mit tarirtem Filter, die Ablösung des Niederschlags vom Filter durch Lösen in einer kleinen Menge Säure, Eindampfen und Glühen für sich im Tiegel vor.

viii.

Reactionen zur Erkennung von Farbstoffen auf der Faser, von R. Lepetit (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 19, 353—547). Analytische Tabellen für den genannten Zweck zusammengestellt.

viii.

Zur Prüfung technischer Kautschukwaaren, von R. Kissling (*Chem. Ind.* 1888, 217). Discussion der über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten und Beschreibung des vom Verfasser zur Analyse dieser Substanzen angewandten Verfahrens.

viii.

Quantitative Bestimmung von Paraffin, Ceresin, Mineralölen in den Fetten und in den Wachsorten, von F. M. Horn (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 16, 458).

Ueber einen verbesserten Zersetzungs- und Absorptionsapparat, von W. Thörner (*Zeitschr. f. angew. Chem.* 1888, Heft 17, 487). Genaue Beschreibung und Zeichnung der Apparate, welche bei Bestimmung von Schwefel in Eisen, Absorption von Ammoniak beim Kjeldahl'schen Process, Bestimmung des CO₂-Gehalts des Biers, Anwendung finden, siehe das Original. Die Apparate werden geliefert von C. Gerhardt, Bonn.

VIII.

Ueber die wahre Rolle des Natronkalkes bei der Bestimmung des Stickstoffs, von Quantin (*Bull. soc. chim.* 50, 198—201). Die Ansicht, dass bei der Stickstoffbestimmung mittels Natronkalks das Hydratwasser des Alkalis, indem es durch den Kohlenstoff zerlegt wird, den Wasserstoff zu liefern habe, welcher in statu nascendi den Stickstoff in Ammoniak überführt, ist nicht vereinbar mit der Thatsache, dass ein von überschüssigem Wasser sorgfältig befreites Alkali-hydrat nicht im Stande ist, den Stickstoff der Cyanüre in Ammoniak zu verwandeln. Ammoniak wird auch entbunden, wenn die stickstoffhaltigen Verbindungen mit wasserfreien Substanzen, wie Sand, Calciumcarbonat, Calciumsulfat u. a. erhitzt werden. Es hinterbleibt dann aber eine stickstoffreiche Kohle. Aus dieser wird bei der Natronkalkmethode Cyannatrium gebildet; der Wasserdampf, welcher sich beim Erhitzen der hinteren Schichten Natronkalk entwickelt, verwandelt das Cyanür in Natriumcarbonat und Ammoniak. Die ältere Ansicht verleitet zur Anwendung sehr hoher Temperaturen, um Wasserstoff frei zu machen, und wird dadurch Ursache zu Verlusten. Verfasser führt Versuche an, in welchen getrocknetes Blut unter Sand gemischt und mit einer vorgelegten Schicht gebrannten Kalks erhitzt, 87 pCt. des Stickstoffs als Ammoniak entwickelte. Getrocknetes Fleisch mit entwässertem Gips gemengt und in einer Röhre erhitzt, welche im hinteren Ende etwas Oxalsäure enthielt, gab 85 pCt. des Stickstoffs als Ammoniak frei. Wurde dasselbe Fleischpulver mit einer Mischung von Aetzkalk, Marmor und reinem geschmolzenen Natriumcarbonat gemengt und sehr langsam erhitzt, so erhielt man gar kein Ammoniak, sondern nur Cyanür. Die Umwandlung des Stickstoffs in Cyan kann nur in der mit Kohle imprägnirten Schicht vor sich gehen; diese wird um so kürzer sein, je höher die angewandte Hitze war. Ist eine sehr lange Schichte Natronkalk vorgelegt, so findet das entwickelte Ammoniak in derselben Gelegenheit, sich zu zersetzen, aber aus Mangel an Kohlenstoff keine Möglichkeit, Cyanür zu bilden. Ein Zusatz von Stärkemehl oder ein Strom Kohlensäure, welcher aus dem Alkali das Hydratwasser frei macht, genügt, um den Stickstoff vollständig als Ammoniak zu erhalten.

Schertel.

Die Entfärbung der Lakmustinktur im geschlossenen Gefäße, von R. Dubois (*Bull. soc. chim.* 49, 963—964). Die mikroskopische Untersuchung der Lakmuslösung zeigte, dass in der Tinktur eine reiche Fauna und Flora von Infusorien, Zoosporen, Algen, Pilzen und Mikroorganismen verschiedener Arten vorhanden war. Die weiteren Versuche ergaben, dass diese Mikroorganismen Ursache der im geschlossenen Gefäße eintretenden Entfärbung sind. Drei Glaskolben wurden mit Tinktur von derselben Bereitung beschickt. Zwei der Kolben mit Inhalt wurden sterilisirt, der eine durch Zusatz von Quecksilberchlorid, der andere durch Erhitzen und beide dann vor der Lampe zugeschmolzen. Der Kolben mit der dritten Portion Lösung wurde einfach vor der Lampe geschlossen. Dieser änderte rasch die blaue Farbe in weinroth und war nach etwa sechs Wochen völlig entfärbt. Die sterilisirten Lösungen veränderten die Farbe nicht, obwohl sie dem Lichte ausgesetzt waren. Die in der blauen Lösung vorhandenen Mikroorganismen schienen sich an der Entfärbung nicht in gleicher Weise zu betheiligen, denn nach der Entfärbung fand sich nur eine einzige Art noch lebend vor. Dieselbe wurde mit einer Spur der entfärbten Lösung auf Gelatine ausgesät. Die Reincultur zeigte einen sehr kleinen, vollkommen kugelförmigen Mikrooccus, von welchem meist je vier zu einer Gruppe in Form einer Raute sich vereinigten. Die entfärbte Tinktur nimmt an der Luft sofort die blaue Farbe wieder an. Die Entfärbung der Lakmustinktur ist sonach bewirkt durch ein Ferment, welches im geschlossenen Gefäße anaerobisch wird und den blauen Farbstoff in eine sehr oxydirbare Leukoverbindung überführt.

Schertel.

- Darstellung der Stärkelösung, welche als Indicator in der Maassanalyse dient, von G. Gastine (*Bull. soc. chim.* 50, 172). 5 g Kartoffelstärke und 0.1 g rothes Quecksilberjodid werden zusammen verrieben, mit etwas Wasser angemacht, und der Brei in 1 L kochendes Wasser gegossen. Man lässt absitzen und verwendet nur die völlig klare Lösung, welche man von dem Absatze decantirt hat. Das Reagens zeigt nach Monaten noch dieselbe Empfindlichkeit, wie am ersten Tage und braucht nicht an kühlen Orten aufbewahrt zu werden.

Schertel.

Ueber einen Apparat zur Darstellung von Schwefelwasserstoff, von P. Chantemille (*Bull. soc. chim.* 50, 170—171). Der Apparat, welcher zur Darstellung kleinerer Gasmengen dienen soll, kann ohne Zeichnung nur schwer verdeutlicht werden.

Schertel.

Säurefester Trockenschrank, von W. Thörner (*Zeitschr. für angew. Chem.* 1888, Heft 18, p. 511). Siehe Zeichnung im Orig.

Bericht über Patente

von

Ulrich Sachse.

Berlin, den 15. September 1888.

Allgemeine Verfahren. C. Metzner in Dresden. Verfahren, um getrockneten Palmenwedeln das Aussehen frischer Wedel zu verleihen. (D. P. 44296 vom 23. November 1887, Kl. 12.) Um getrockneten Palmenwedeln ihre ursprüngliche Gestalt und Biegsamkeit wiederzugeben, werden dieselben einige Stunden mit heissem Wasser behandelt und sodann in einem aus Anilin- oder Methylfarben bestehenden wässrigen Färbade 10—12 Stunden gekocht, bis sie die gewünschte Nüance erhalten. Ein Zusatz von Essigsprit zum Farbbade lässt die Farbe besser annehmen. Die gefärbten Wedel werden zunächst schwach getrocknet und 1—3 Tage in ein Glycerinbad eingelegt und jetzt erst vollständig getrocknet. Die so behandelten Wedel behalten ihre natürliche Elasticität; zur Erreichung des natürlichen Glanzes erhalten dieselben noch einen dünnen Oellacküberzug.

Apparate. L. Chiozza in Cervignano in Oesterreich. Quecksilberluftpumpe ohne Ventile und Hähne. (D. P. 44246 vom 20. December 1887, Kl. 42.) Diese Luftpumpe besteht aus einer eigenartigen Combination direct in Verbindung mit einander stehender, kreisförmig angeordneter Rohre und Reservoirs, welche durch eine einfach hin- und zurückgehende Drehung um 90° um die gemeinschaftliche Mittelachse des ganzen Systems eine periodische Evacuirung nach Art der Gay-Lusac'schen Quecksilber-Luftpumpe herbeiführen.

Metalloide. W. Huch in Halle a. S. Säuregefäss mit Messvorrichtung für Kohlensäure-Entwickler. (D. P. 44151 vom 16. December 1887, Kl. 12.) Das Säuregefäss ist drehbar in einem Mantel in der Weise gelagert, dass bei der Anfangsstellung die Säure durch die Einfüllöffnung des Mantels direct von oben durch die darunter befindliche Oeffnung in das Säuregefäss eingelassen werden kann. Wird mittelst eines an dem nach aussen verlängerten Drehzapfen des Säuregefässes befindlichen Zeigers das letztere gedreht, so fließt aus der nunmehr seitlich sich befindenden Oeffnung die Säure zunächst in den Mantel und aus diesem durch ein Verbindungsrohr in

den darunter befindlichen Entwickler. Der ebenerwähnte Zeiger dreht sich vor einer Skala, welche anzeigt, wie viel Säure bei der jeweiligen Stellung des Zeigers aus dem Säuregefäss ausgeflossen ist.

E. W. Parnell und J. Simpson in Liverpool. Verfahren zur Darstellung von Schwefelwasserstoff. (D. P. 44312 vom 22. Januar 1888, Kl. 12.) Eine Schwefelammoniumlösung, aus welcher Schwefelwasserstoff mittelst Kohlensäure angetrieben werden soll, wird zunächst so lange mit verdünntem Kohlensäuregas behandelt, bis Schwefelwasserstoff zu entweichen beginnt, wobei die entwickelten Gase abgeführt werden. Das theilweise mit Kohlensäure gesättigte Schwefelammonium wird sodann der weiteren Einwirkung verdünnten Kohlensäuregases oder bei der Darstellung möglichst reinen Schwefelwasserstoffs der Einwirkung reinen Kohlensäuregases ausgesetzt, wobei sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine Ammonium-supercarbonatlösung bildet. Es hat sich ergeben, dass durch die vorläufige Behandlung des Schwefelammoniums mit verdünntem Kohlensäuregas eine beträchtliche Menge Kohlensäure absorbiert wird und ein grosser Theil der mit Kohlensäure vermischten wirkungslosen Gase in die Atmosphäre entweicht. Die Ausführung dieses Verfahrens empfiehlt sich besonders bei der denselben Erfindern unter No. 33255¹⁾ und 39 667²⁾ geschützten Umwandlung rohen Natriumbicarbonats in Monocarbonat.

Metalle. J. Perino in Charlottenburg. Aufschliessen der Kupferkiese durch salpetersaure Eisensalze behufs Extraction des Kupfers. (D. P. 44498 vom 28. Januar 1888, Kl. 40.) Die Bildung des Kupfersulfats aus Kupferkiesen soll vor oder nach der theilweisen Röstung durch eine Behandlung der Kiese mit salpetersauren Eisensalzen in der Wärme unterstützt werden.

M. M. Bair in Paris. Röst- oder Schmelzofen für metallurgische Zwecke. (D. P. 44115 vom 25. October 1887, Kl. 40.) Der Ofen, in welchem die Heizgase getrennt von den aus den zu erheizenden Materialien entstehenden flüchtigen Producten abgeführt werden, ermöglicht dies dadurch, dass der von der Feuerung nach dem Fuchs führende Feuercanal von dem Herdraum durch eine möglichst schwache Scheidewand getrennt ist. In diesem Herdraum kann durch besondere Canäle erhitzte Aussenluft eingeführt werden, während die aus dem Röst- u. s. w. Material entwickelten gasförmigen Producte durch einen besonderen Canal mit Hülfe eines Ejectors in eine Condensationskammer u. s. w. geleitet werden.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3, 687.

²⁾ Diese Berichte XX, 3, 439.

A. E. Barthel in New-York und J. C. J. Müller in Hamburg. Verfahren, Gusseisen mit Zinn zu überziehen. (D. P. 44094 vom 30. November 1887, Kl. 48.) Um Metallgegenstände, auf denen Zinn schwer oder gar nicht haftet, dennoch mit aufgeschmolzenem Zinn überziehen zu können, werden diese Gegenstände zuvor in einem Eisenoxydsalzbade bei Verwendung von Eisenanoden mit einem galvanischen Ueberzuge von chemisch reinem Eisen versehen, auf welchem sodann nach erfolgter Reinigung und Bestreichung mit Chlorzinklösung oder einer Lösung von Salmiak in Chlorzink durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn der Zinnüberzug erzeugt wird.

A. Breden in Wien. Verfahren zur Herstellung eines nickelhaltigen Silberüberzuges auf Gegenständen aus Eisen, Stahl, Kupfer, Messing, Pakfong und verwandten Legierungen. (D. P. 44103 vom 25. October 1887, Kl. 48.) Um die betreffenden Gegenstände mit einem dauerhaften und glänzenden nickelhaltigen Silberüberzuge zu versehen, wird der auf demselben auf galvanischem Wege hergestellte nickelhaltige Silberüberzug, nachdem er mit einem Brei aus Zinkchlorid und Boraxpulver umhüllt ist, bei schwacher Rothgluth aufgeschmolzen.

A. Friedeberg und J. Treitel in Berlin. Entfettungsmaschine für Metallgegenstände. (D. P. 43876 vom 1. October 1887, Kl. 48.) Die Maschine besteht im wesentlichen aus zwei maschinell bewegten Bürsten, welchen durch einen sogenannten hydraulischen Pumpenstab aus dem Entfettungsbade während der Arbeit die Entfettungsflüssigkeit zugeführt wird.

A. Gutensohn und E. Cox in London, England. Vorbereitung von Blechen für Metallüberzüge. (D. P. 44266 vom 13. Mai 1887, Kl. 7.) Zu verzinnende Bleche werden dadurch für den Ueberzug vorbereitet, dass sie nach der Beize in eine Stärke-, Traubenzucker- oder Gelatinelösung getaucht und dann durch geschmolzenes Fett gezogen werden, von wo aus sie unmittelbar in das geschmolzene Metall gelangen.

Bergbau. J. Lauer in Wien. Stableitung für elektrische Minenzünder. (D. P. 44130 vom 1. December 1887, Kl. 5.) Die Stableitung besteht aus zwei in einander geschobenen Papierröhren, von welchen das innere Rohr auf der Aussenseite mit zwei Längsrinnen zur Aufnahme der Leitungsdrähte versehen ist. Das äussere Papierrohrstück, welches auf das vorstehende Ende des inneren Rohres aufgeschoben wird und den Zünder aufnimmt, dient dazu, Zünder und Leitung zu einem steifen Ganzen zu vereinigen.

Müller & Co. in Clermont, Belgien. Zündschnur mit einer Hülle aus Drahtgewebe. (D. P. 44383 vom 30. November 1887, Kl. 5.) Der Ueberzug aus Drahtgewebe soll das Durchbrennen der Zündflamme nach aussen, sowie das Anflammen des Ueberzuges und somit die Entzündung schlagender Wetter verhindern.

A. Below in Eupen, Rheinprovinz. Verfahren zum Laden von Bohrlöchern. (D. P. 44422 vom 12. Februar 1888, Kl. 5.) Bohrlöcher werden in der Weise geladen, dass eine Hülse von Papier, Carton oder dergleichen in das Bohrloch eingeführt wird, wonach die Patronen und auf diese die Zündschnur in die Papierhülse gesetzt werden. Letztere wird sodann durch Eintreiben des Besatzes zwischen Bohrloch und Papierhülse um die Zündschnur gepresst.

Feuerfeste Steine. A. Feldmann in Linden vor Hannover. Herstellung feuerfester Massen und Gegenstände, bei denen das Fluss- oder Sintermittel in Fluormagnesium besteht. (D. P. 44100 vom 2. September 1887, Kl. 80.) Fluormagnesium wird mit Wasser zu einem Teiche verarbeitet, der als Ausfütterungsmasse oder Mörtel verwendet werden kann. Oder man formt Gegenstände aus der Masse, trocknet dieselben und erhitzt sie bis zum Zusammensintern, wobei das Fluormagnesium als Sintermittel dienen soll.

J. Davenport in Stoke-on-Trent, England. Verfahren zur Herstellung feuerfester Steine. (D. P. 44116 vom 10. November 1887, Kl. 80.) Behufs Herstellung feuerfester Steine werden Schwerspath und Thonerde mit Kieselerde im Verhältniss von 80 Theilen Kieselerde zu 10 Theilen Schwerspath und 10 Theilen Thonerde gemischt, wobei die Feuerbeständigkeit des Productes durch Verringerung des Gehalts an Kieselsäure und entsprechendes Vermehren an Thonerde abgeschwächt werden kann.

Brenn- und Leuchtstoffe. H. Th. Hillischer in Wien. Vorrichtung zur selbstthätigen Druckregulirung an Glockengasometern. (D. P. 43990 vom 15. Juli 1887, Kl. 26.) Um den steigenden Gewichtsverlust der Gasometerglocke auszugleichen, ist ausser dem Hauptgegengewicht noch ein zweites, stabförmiges Gewicht angebracht, welches gleichzeitig mit dem ersteren steigt und sinkt, jedoch in dieselbe Absperrungsflüssigkeit wie die Glocke taucht und ein gleiches Volumen hat, wie diese bei ihrem tiefsten Stande Flüssigkeit verdrängt, dessen Gewicht aber etwas grösser ist, als das der verdrängten Absperrflüssigkeit. Dieses Nebengewicht wirkt in gleichem Sinne mit der Gasometerglocke, sinkt und steigt jedoch mit dem Hauptgewicht. Haupt- und Nebengewicht können auch in je zwei Gewichte zerlegt sein.

H. Güttler in Reichenstein, Schlesien. Neuerung an Oefen zur Herstellung, zum Löschen und Kühlen von Kohle, vornehmlich zum Zwecke der Fabrication von Schiess- und Sprengpräparaten. (D. P. 44078 vom 29. December 1887, Zusatz zum Patent 42470¹⁾ vom 12. Mai 1887, Kl. 10.) Der im Hauptpatent geschützte Ofen wird dahin abgeändert, dass der Verkohlungs-cylinder in der Muffel ausziehbar angeordnet ist und dass durch Einsätze (Schuben, Hülsen) in diesen Verkohlungs-cylinder das zum Verkohlen, Löschen und Kühlen benutzte Gas gezwungen wird, vorgeschriebene Wege zu machen.

G. Schimming in Berlin. Verfahren, Gas abzusaugen und fortzudrücken. (D. P. 44696 vom 26. Februar 1888, Kl. 26.) Fertiges, reines Gas wird mittelst eines Dampfstrahlexhaustors comprimirt und der Dampf daraus möglichst vollständig condensirt. Das erhaltene gepresste, gekühlte reine Gas dient nun zum Absaugen und Fortdrücken des Rohgases mittelst eines Düsensystems. Es kommt nach diesem Verfahren also der Dampf mit dem Rohgas nicht in Berührung.

Dünger. C. Weigelt in Berlin. Verfahren zur Bereitung von Düngemitteln und Thran aus Fischen oder Fleischabfällen. (D. P. 44447 vom 17. Februar 1888, Kl. 16.) Das Wesentliche des Verfahrens besteht in der Behandlung des gegebenen thierischen Materials durch Einsalzen und Stehenlassen mit Kalisalzen bezw. Magnesiumsalzen, wodurch einerseits eine weitgehende Entwässerung und andererseits Imprägnirung des Materials mit dem fäulnishemmenden Salz bewirkt wird. Von Kalisalzen sind am geeignetsten Chlorkalium (Abraumsalz), Kaliumsulfat, auch schwefelsaure Kaliummagnesia und von den Magnesiumsalzen das Magnesiumsulfat. Man wendet das gewählte Salz in einer Menge von 3 bis 10 pCt an. Das Verfahren ist sowohl bei frischem wie bei bereits in Fäulniss gerathenem Material mit gleich gutem Erfolg anwendbar. Ist das Material hiureichend fetthaltig, so verbindet man mit der Verarbeitung auf Dünger zugleich auch die Gewinnung von Thran bezw. Fett. Letzteres ist überall da angezeigt, wo der Fettgehalt 2 pCt. übersteigt.

Fettindustrie. Th. Pr. Milligan in South-Orange, New-Jersey, V. S. A. Verfahren zur Herstellung von Leimgut. (D. P. 44789 vom 7. März 1888, Kl. 22.) Die Herstellung des Leimguts geschieht aus thierischen Abfällen und zwar in der Weise, dass letztere zuerst der üblichen Reinigung in einem Heisswasser- oder

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 381.

Dampfbade unterworfen (geschrumpft) werden, wodurch sie durch plötzliches Zusammenziehen der Gewebe einen grossen Theil ihrer flüssigen Bestandtheile verlieren, hierauf werden sie bei einer Temperatur getrocknet, welche die in den Abfällen enthaltenen Talg- und Fettbestandtheile zum Schmelzen bringt, die durch Eintauchen der trockenen Abfälle in ein heisses Alkalibad entfernt werden, worauf durch die Wirkung eines Alaunbades eine Neutralisirung des Alkalis und eine Erhärtung der Abfälle herbeigeführt wird, die nach Trocknung direct zum Leimkochen verwendbar sind.

A. von Rad in Pfersee bei Augsburg. Neuerungen in dem Verfahren zur Aufarbeitung des Suinters und des rohen Wollfetts. (D. P. 44507 vom 12. Juli 1887; Zusatz zum Patent 42172 ¹⁾ vom 23. October 1886, Kl. 23.) Die Erfindung bezweckt die Darstellung eines aus neutralem Wollfette und dem Aethyläther der Oelsäure bestehenden Fettgemenges aus dem Suinter und dem rohen Wollfett durch Aetherificirung in diesen Rohstoffen enthaltener, nicht schon an Alkoholradicale gebundener Fettsäure.

Gährungsgewerbe. A. Hesse in Marzdorf, Westpreussen. Verfahren zur Vergährung von Maischen unter Anwendung von Wärm- und Kühlschlangen. (D. P. 44372 vom 21. Januar 1888, Kl. 6.) Das Verfahren bezweckt die Vergährung concentrirter Spiritusmaischen unter gleichzeitiger Ersparung an Heizraum. Der letztere Zweck wird dadurch erreicht, dass man die Hefe nicht vorstellt, wodurch eine langsame Angährung der Hauptmaische erzielt wird; nach etwa dreistündiger Angährung wird sofort die Hauptgährung eingeleitet durch Erwärmen und Halten der Maische auf einer Temperatur von 22—23° mittelst durch ein Schlangenrohrsystem geleiteten Wassers und gleichzeitigen Entfernens der Kohlensäure durch Heben und Senken des Schlangenrohrsystems.

F. Lehnhardt in Fürstenwalde. Entfuselungs-Colonne für Rohspiritus. (D. P. 44189 vom 6. December 1887, Kl. 6.) Die Colonne besitzt in den einzelnen Abtheilungen turbinartige Rührwerke, welche in eine hochsiedende Flüssigkeit (Kochsalzlösung, Natronlauge und dergl.) eintauchen und durch den Spiritusdampf in Drehung versetzt werden. Durch dieselben wird diesem Dampfe, welcher jene Flüssigkeit zu passiren hat und dadurch von Fuselöl befreit werden soll, eine grosse Oberfläche dargeboten.

Farben. H. Rosenhaupt in Fürth. Verfahren zur Herstellung fettfreier Hochglanzbronze. (D. P. 44241 vom 15. October 1887, Kl. 22.) An Stelle des bisher bei der Herstellung

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3, 201.

von Bronzefarben angewendeten Politurmittle, bestehend aus ausgelassenem ungesalzenem Schweinefett wird nach dem neuen Verfahren eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zur Erzielung eines hohen Glanzes der Bronzefarben als Polirmittel gebraucht.

H. Lehmann in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Bronzepulvern aus Wismuth-Aluminiumbronze direct aus dem Metallblock unter Vermeidung der Metallfolien-schlägerei. (D. P. 44242 vom 5. November 1887, Kl. 22.) Die Bronzepulver- und Brocatfarbenfabrication erfolgt bisher in der Weise, dass man die für den gedachten Zweck als geeignet erkannten Legirungen zwischen Dampfhammern oder anderweit in der sogenannten Schaumgoldfabrication zu feinsten Häutchen ausschlägt und die dünnen Metallfolien oder die Schawine durch Kratzbürsten und Reibmaschinen unter Zusatz von Fett fein zerkleinert. — Die neuen Legirungen besitzen bei einer gewissen Sprödigkeit zugleich die für den eigenen Glanz der Bronzefitter in feinsten Verreibung erforderliche Dehnbarkeit und gestatten ohne Schwierigkeiten vom Metallblock aus unter Umgehung der Metallschlägerei die Herstellung der feinsten Bronzefarben. Die für diesen Zweck erprobten Legirungen sind Legirungen von Kupfer, Aluminium und Wismuth. Der Aluminiumgehalt kann variiren zwischen 5 und 10 pCt., der Wismuthgehalt von 0.05 bis 0.1 pCt. Bei einem höheren Gehalt an Wismuth wird die Legirung zu hart, zu spröde und lässt sich überhaupt nicht mehr in eine Metallfarbe verwandeln; das Pulver bleibt körnig und stumpf. Um zu verschiedenen Nüancen zu gelangen, verwendet man den variirenden Aluminiumzusatz und nehmen die so bereiteten Legirungen bei geeigneter Temperatur auch Anlauffarben an, die durch Erhitzen der Pulver unter Luftzutritt erzeugt werden. Die angegebenen Legirungen besitzen ausserdem eine weit grössere Beständigkeit gegen oxydirende Einflüsse und sind daher haltbarer als die gewöhnlichen Bronzen. Die mechanische Bearbeitung des Metalles ist folgende: Die Metallstangen werden in Fraismaschinen gefräst, die Spähne geglüht und unter Pochhammern fein gepocht, nochmals geglüht, auf der Reibmaschine gemahlen, dann gewaschen, getrocknet, gesiebt und zwischen Walzen polirt.

Färberei und Zeugdruck. R. Koepp & Co. in Oestrich im Rheingau. Anwendung des Chromfluorids und der basischen Chromfluoride (Chromoxyfluoride) in der Färberei und Zeugdruckerei. (D. P. 44493 vom 29. November 1887, Kl. 8.) Das Chromfluorid scheidet wie das Chromacetat Chromoxyhydrat aus seiner Lösung beim Erwärmen ab und eignet sich daher als Beize für Färberei und Zeugdruck, worin es namentlich die bisher gebräuchlichen Chromsalze das Acetat, Nitrat, Chlorid, Sulfat, den

Chromalaun, das Rhodanat, Chlorat, sowie die Kupfer-, Kalium- und Natriumsalze der Chromsäure wegen seiner grösseren Wohlfeilheit ersetzen soll. Chromfluorid, $\text{Cr}_2\text{F}_6 + \text{H}_2\text{O}$ (mit einem Gehalt von 29 pCt. Cr) kann auch durch die Oxyfluoride ersetzt werden, welches in bekannter Weise durch Auflösen von Chromoxydhydrat in weniger als der äquivalenten Menge Flusssäure dargestellt werden und nur in Lösung zu erhalten sind, da sie sich beim Eindampfen unter Abscheidung von Chromoxydhydrat zersetzen.

Berlin, den 1. October 1888.

Farbstoffe. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a./M. Verfahren zur Darstellung von mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzoësäureamiden. (D. P. 44238 vom 4. August 1887, Kl. 22.) Die mono- und disubstituirten Dialkylamidobenzoësäureamide können durch Einwirkung primärer und secundärer Amine auf die Chloride der betreffenden Säure erhalten werden. Die monosubstituirten entstehen zum Theil auch durch Zusammenschmelzen eines primären Amins mit der Dialkylamidobenzoësäure, die disubstituirten auch durch Einwirkung sogenannter Harnstoffchloride der secundären auf tertiäre Basen in Gegenwart von Chlorzink. Die betreffenden Körper können zur Darstellung von Farbstoffen und tetraalkylirten Diamidobenzophenonen Verwendung finden. Bis jetzt haben für diese Zwecke die Amide der Diäthyl- und Dimethylamidobenzoësäure werthvolle Resultate ergeben. Die Säurechloride, welche für die Darstellung obiger Amide nöthig sind, können entweder durch Einwirkung von Chlorphosphor oder Oxychlorphosphor auf die Dimethyl- oder Diäthylamidobenzoësäure oder einfacher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Dimethyl- oder Diäthylanilin gewonnen werden. Im letzteren Falle werden die tertiären Basen in einem mit Rührwerk versehenen Kessel bis zu ca. $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes unter Abkühlung mit Chlorkohlenoxyd gesättigt und hierauf so lange bei gewöhnlicher Temperatur (ca. 20°) digerirt, bis aller Geruch nach Chlorkohlenoxyd verschwunden ist. Die Schmelzen enthalten dann die Chloride der betreffenden Säuren. Für die weitere Verarbeitung braucht das Säurechlorid nicht isolirt zu werden, sondern es wird in Vermischung mit den anderen Bestandtheilen der Schmelze, nämlich salzsaurem Dimethylanilin und freiem Dimethylanilin, direct zur weiteren Reaction verwendet, ohne dass deren Verlauf durch diese Beimengung

gestört bzw. weniger vollständig sich vollzöge. Wie alle Säurechloride reagiren nämlich auch die der Dialkylamidobenzoësäuren leicht, d. h. ohne weitere Hilfsmittel auf primäre und secundäre Basen, während sie mit tertiären Basen nur schwierig, d. h. nur bei erhöhter Temperatur oder nur in Gegenwart von Condensationsmitteln, wie Chlorzink, Verbindungen eingehen. Aus diesem Grunde ist in der vorliegenden Schmelze, wo Säurechlorid neben tertiärer Base vorhanden ist, unter gewöhnlichen Umständen ein nennenswerthes Fortschreiten der Reaction (im Sinne einer Ketonbildung) nicht zu befürchten; wenn vorsichtig gearbeitet wird, wird überhaupt eine solche gänzlich vermieden. Anders, wenn ein primäres oder secundäres Amin zu der Schmelze gegeben wird. In diesem Falle tritt eine Reaction sofort unter Erwärmung ein, und wenn eine dem gebildeten Säurechlorid äquivalente Menge eines solchenamins zugegen ist, so wird sofort alles Chlorid von jenem zur Bildung eines Säureamids in Anspruch genommen. Sobald bei diesem Vorgang die Masse einen gleichmässigen Fluss bekommen hat, wozu in einzelnen Fällen noch 5—10 Minuten langes Erhitzen auf 60—80° nöthig ist, kann die Reaction als beendet angesehen werden, und eine Aufarbeitung der Schmelze ergiebt dann meistens eine Ausbeute von 85—90 pCt. der Theorie an dem betreffenden Amine. Dargestellt sind auf diese Weise folgende Dialkylamidobenzoësäureamide: Dimethylamidobenzo-Anilid, -*o*-Toluidid, -*p*-Toluidid, -*m*-Xylidid, -*p*-Dimethylphenylendiamin, -*m*-Phenylendiamin, -Benzidin, - α - und - β -Naphtylamin; Diäthylamidobenzo-Anilid, -*o*- und -*p*-Toluidid, - α - und - β -Naphtylamin; Dimethylamidobenzo-Methylanilin, -Aethylanilin, -Diphenylamin, - α - und - β -Phenylnaphtylamin; Diäthylamidobenzo-Methylanilin, -Aethylanilin, -Diphenylamin. Das Dimethylamidobenzo-Methylanilin ist ausser aus dem betreffenden Säurechlorid auch durch Einwirkung des Harnstoffchlorids des Monomethylanilins auf Dimethylanilin in Gegenwart von Chlorzink bei einer Temperatur von 100° dargestellt.

L. Reese in Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Phtalimidblau. (D. P. 44268 vom 25. August 1887, Kl. 22.) Die Herstellung des Farbstoffs geschieht durch Condensation von Phtalimid und Resorcin mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch ein neuer Körper, Resorcinphtalimidinsulfosäure entsteht, deren Salze die Eigenschaft besitzen, sich mit Fasern jeder Art innig zu verbinden und zur Violett- und Blaufärbung verwendet werden. Bei Ausführung des Verfahrens wird ein inniges Gemenge von 1 Mol. Phtalimid und 1 Mol. Resorcin mit dem gleichen Gewicht conc. Schwefelsäure kurze Zeit auf 100° erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird zur Entfernung überschüssiger Schwefelsäure mit Wasser, in welchem die Resorcinphtalimidinsulfosäure unlöslich ist, durchgerührt.

Dahl & Co. in Barmen. Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher, indulinähnlicher Farbstoffe. (D. P. 44406 vom 5. Januar 1888, Kl. 22.) Erwärmt man ein Gemenge von salzsaurem *p*-Phenylendiamin, *p*-Phenylendiamin und Nitrobenzol unter Zusatz eines Sauerstoffübertragers, z. B. Eisenchlorür, auf circa 190°, so findet unter Wasser- und Ammoniakabspaltung die Bildung eines blauen Farbstoffes statt, welcher tannirte Baumwolle viel grünstichiger blau färbt, als die in den Patenten 36899¹⁾ und 39763²⁾ beschriebenen Körper. Das salzsaure *p*-Phenylendiamin kann mit Erfolg durch salzsaures Anilin, salzsaures Toluidin oder salzsaures *m*-Phenylendiamin, das Nitrobenzol durch andere Nitrokörper, z. B. Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitranilin u. s. w. ersetzt werden, wobei bemerkt werden muss, dass der Nitrokörper auf die Nüance des zu erzielenden Farbstoffes ohne wesentlichen Einfluss ist. — Die entstandenen Farbstoffe sind in Wasser leicht löslich, färben tannirte Baumwolle kräftig indigo-blau und werden unter dem Einfluss oxydirender Mittel geschwärzt; unter sich zeigen sie keine erheblichen Differenzen, doch erhält man mittelst salzsauren Toluidins einen etwas rothstichiger färbenden Körper, als mittelst der salzsauren Phenylendiamine oder des salzsauren Anilins.

R. Nietzki in Basel. Verfahren zur Darstellung von gelben und braunen Farbstoffen durch Einwirkung nitrirter Diazoverbindungen auf Oxycarbonsäuren. (D. P. 44170 vom 16. November 1887, Kl. 22.) Die nitrirten Diazoverbindungen lassen sich mit gewissen Oxycarbonsäuren zu Azofarbstoffen combiniren, welche nach Art der Alizarinfarbstoffe auf metallische Beizen anfärben. Die dazu geeigneten Oxycarbonsäuren sind vorzüglich die Salicylsäure und die α -Oxynaphtoësäure. Beispiel I: 10 kg Metanitrilanin werden in 40 kg Salzsäure von 20° B. und 150 l Wasser gelöst. Unter guter Kühlung werden 5.4 kg Natriumnitrit gelöst in der nöthigen Menge Wasser zugefügt. Nach einigem Stehen lässt man die Flüssigkeit in eine Lösung von 10 kg Salicylsäure und 25 kg calcinirter Soda in etwa 150 l Wasser einlaufen. Der zum grössten Theil sich ausscheidende Farbstoff wird durch Kochsalz völlig ausgesalzen und durch geeignete Behandlung in Form einer Paste gebracht. Das Metanitrilanin kann durch die gleiche Menge Paranitrilanin, sowie durch die Aequivalente (11 kg) der isomeren Nitrotoluidine oder 11.8 kg Nitroxylidin ersetzt werden. Die erwähnten Nitrokörper erzeugen mit Salicylsäure gelbe bis orangegelbe, mit α -Oxynaphtoësäure tiefbraune Farbstoffe. Da letztere für die technische Verwendung zu schwer löslich sind, bedient

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3, 889.

²⁾ Diese Berichte XX, 3, 490.

man sich zur Combination mit α -Oxynaphtoessäure zweckmässig der von [Nietzki und Benckiser¹⁾] beschriebenen Orthonitranilinsulfosäure. Beispiel II: 5 kg orthonitranilinsulfosaures Kalium werden in 50 l Wasser gelöst und durch Zusatz von 10 kg Salzsäure und 1.5 kg Natriumnitrit die Diazoverbindung hergestellt. Die Flüssigkeit lässt man in eine Lösung von 3.5 kg α -Oxynaphtoessäure und 7 kg calcinirter Soda in 50 l Wasser einlaufen und füllt den entstehenden Farbstoff mit Kochsalz.

O. N. Witt in Westend-Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung violetter Azofarbstoffe, durch Einwirkung von Dinitrodiazobenzol auf die Mono- und Disulfosäure des β -Naphtylamins. (D. P. 44171 vom 18. November 1887, Kl. 22.) Zu einer abgekühlten, mit überschüssigem kohlensauren oder essigsauren Natrium versetzten Auflösung von 23 Theilen einer β -Naphtylaminmonosulfosäure lässt man langsam und unter stetem Umrühren die eiskalte Lösung eines Dinitrodiazobenzolsalzes fließen, welches unmittelbar vorher aus 18.5 Theilen Gottlieb'schen Dinitroanilin (1, 2, 4 vom Schmelzpunkt 175 bis 180°) nach bekannten Methoden bereitet wurde. Der Farbstoff scheidet sich sofort in tiefblauvioletten Flocken aus und kann durch Filtriren, Abpressen, Umlösen und Aussalzen völlig rein erhalten werden. Er färbt Wolle und Seide aus saurem Bade in tiefvioletten Tönen. — Die verschiedenen Sulfosäuren des β -Naphtylamins liefern bei diesem Verfahren Farbstoffe, welche sich weder in der Nüance, noch auch in anderen Eigenschaften wesentlich technisch von einander unterscheiden. Am bequemsten ist die Verwendung der leicht zugänglichen sogenannten Brönner'schen Säure oder der ihr sehr ähnlichen β -Naphtylamin- δ -sulfosäure. — Aus der von der Meister, Lucius & Brüning'schen β -Naphtoldisulfosäure R sich ableitenden, durch Behandlung mit Ammoniak aus ihr erhaltenen β -Naphtylamindisulfosäure entsteht durch Vereinigung mit Dinitrodiazobenzol ebenfalls ein dunkelvioletter Farbstoff, welcher etwas leichter löslich ist als die aus den genannten Monosulfosäuren erhaltenen.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung gelber Farbstoffe durch Einwirkung von Tetrazodiphenyl oder Tetrazoditolyl auf Salicylsäure. (D. P. 44797 vom 23. April 1887. I. Zusatz zum Patent 31658²⁾ vom 14. Juni 1884, Kl. 22.) Das bei der Einwirkung von 1 Molekül Tetrazodiphenyl oder 1 Molekül Tetrazoditolyl auf eine alkalische Lösung von 1 Molekül Salicylsäure

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 294.

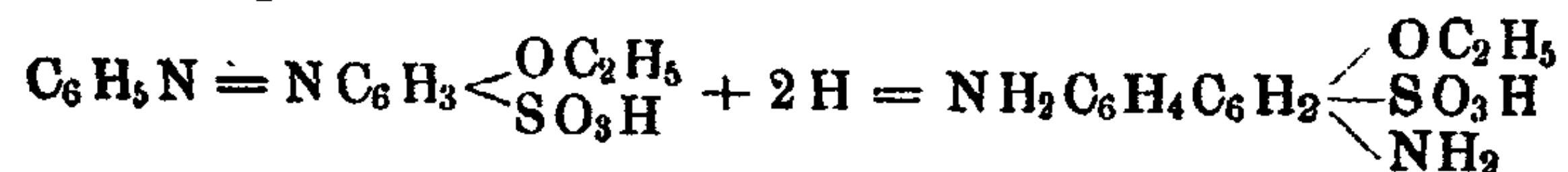
²⁾ Diese Berichte XVIII, 3, 394.

entstehende rothbraune Zwischenproduct enthält noch eine freie Diazo-
gruppe und ist daher befähigt, sich mit Phenolen oder Aminen zu
Azofarbstoffen zu combiniren; dieselben färben Baumwolle im Seifenbad
direct, und zwar der aus *m*-Phenylendiamin braun, α -Naphtylamin-
sulfosäure gelbroth, β -Naphtylaminsulfosäure rothgelb, Phenol-
gelb, Resorcin gelbroth, α -Naphtolmonosulfosäure bläulich roth, β -
Naphtolmonosulfosäure (Bayer) gelbroth, β -Naphtolmonosulfosäure
(Schaeffer) bräunlich roth, β -Naphtoldisulfosäure R. braunroth;
 β -Naphtoldisulfosäure G. braungelb.

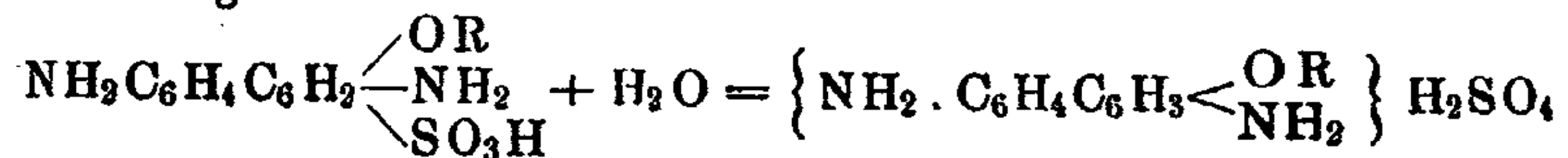
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Ver-
fahren zur Darstellung gelber Azofarbstoffe durch Ein-
wirkung von Tetrazoverbindungen des Diphenyls und
Ditolyls auf die Oxytoluylsäure. (D. P. 44906 vom 24. Januar
1888. II. Zusatz zum Patent 31658 vom 14. Juni 1884, Kl. 22; siehe
vorstehend.) In dem Patent 31658 sind zuerst gelbe, direct färbende
Farbstoffe beschrieben worden, welche durch Einwirkung der Tetrazo-
verbindungen des Benzidins, Tolidins und Diamidodixylils auf Oxy-
benzoësäuren erhalten werden und sich vor allen anderen direct
färbenden Azofarbstoffen durch ihre ausserordentlich grosse Licht-
echtheit auszeichnen. Zur Herstellung solcher lichtbeständigen gelben
Azofarbstoffe sind nicht allein die Oxybenzoësäuren, sondern mit dem
gleichen Effect auch deren Homologen befähigt. Den Gegenstand des
Patentanspruches bildet ein sehr lichtechtes röthliches Gelb, welches
erhalten wird, wenn im Patent 31658 an Stelle der Salicylsäure
m-Oxytoluylsäure (*m*-Cresotinsäure), d. i. diejenige Säure, welche man
in der Literatur als *o*-Oxy-*p*-toluylsäure (1, 2, 4) bezeichnet, gesetzt
wird. — Das Verfahren zur Herstellung dieser neuen gelben, direct
färbenden Farbstoffe ist das gleiche wie im Hauptpatent. Der aus
Tetrazoditolyl erhaltene Farbstoff ist röther aber leichter löslich in
Wasser.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Verfahren zur Dar-
stellung der Sulfosäure ätherificirter Oxydiphenylbasen
und Ueberführung dieser Sulfosäuren in die entsprechenden
Basen. (D. P. 44209 vom 27. September 1887, Kl. 22.) Die
p-Phenolsulfosäure vereinigt sich mit Diazobenzol und Diazotoluol zu
Farbstoffen, in welchen die Azogruppe zu Hydroxyl in die Ortho-
stellung getreten ist. Zur Bildung dieser bisher unbekanntes Farb-
stoffe ist das Arbeiten in sehr concentrirter Lösung erforderlich. Sie
besitzen eine grosse Krystallisationsfähigkeit. Werden die basischen
Salze der Oxyazokörper mit Halogenalkylen, ätherschwefelsauren
Salzen oder Benzylchlorid behandelt, so erhält man Farbstoffe, in
denen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Methyl, Aethyl,
Propyl, Butyl, Amyl, Benzyl ersetzt ist. Z. B. 30 kg benzolazo-

p-phenolsulfosaures Natron werden in 150 kg Alkohol und 4 kg Natronhydrat gelöst und 11 kg Bromäthyl hinzugegeben; nach mehrstündigem Kochen ist die Reaction beendet. Die Aether sind im Gegensatz zu den ursprünglich angewendeten Farbstoffen besonders in alkalischen Flüssigkeiten schwer löslich und können daher leicht rein erhalten werden. Werden die Lösungen der ätherificirten Farbstoffe mit Reductionsmitteln (Zinnchlorür, Zinkstaub und Natronlauge u. s. w.) behandelt, so entstehen durch Umlagerung die Monosulfosäuren der entsprechenden ätherificirten Oxydiphenylbasen. Z. B. 32.8 kg benzolazo-*p*-phenetolsulfosaures Natron werden in wässriger Lösung mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in 40 kg Salzsäure vermischt. Nach kurzem Stehen entfärbt sich die Flüssigkeit. Nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff oder Zink wird die gebildete Diamidoäthoxydiphenylsulfosäure durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda oder essigsäurem Natron ausgefällt. Sie wird in farblosen Nadeln erhalten, die in Wasser schwer, in Säure sowohl wie in Alkalien sehr leicht löslich sind. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Die Monosulfosäure der Methyl-, Aethyl- etc. -Aether des Diamidoxydiphenyls und des Diamidooxyphenyltolyls gehen beim Erhitzen mit Wasser quantitativ in die neutralen Sulfate der entsprechenden alkyloxyirten Diamine über. Die Reaction verläuft nach der allgemeinen Gleichung:



Z. B. 30.8 kg Aethoxybenzidinmonosulfosäure werden mit 100 kg Wasser 6 Stunden auf ca. 170° in geschlossenem Gefäss erhitzt. Der Autoclaveninhalt ist alsdann in einen Brei weisser Krystalle des schwefelsauren Diamidoäthoxydiphenyls verwandelt. Mit Soda lässt sich daraus die in kaltem Wasser unlösliche freie Base abscheiden. In analoger Weise werden die homologen Aether des Diamidooxydiphenyls und die Aether des Diamidooxyphenyltolyls erhalten. Diese Basen lassen sich ebenso wie ihre Sulfosäuren leicht in Tetrazoverbindungen überführen, welche sich mit Aminen, Phenolen, deren Sulfo- und Carbonsäuren zu werthvollen Farbstoffen vereinigen.

L. Cassella & Co. in Frankfurt a/M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung von Oxydiphenylbasen. (D. P. No. 44770 vom 1. November 1887. I. Zusatz zum Patent 44209 vom 27. September 1887; siehe vorstehend.) Wird dem Verfahren des Haupt-Patentes der Farbstoff zu Grunde gelegt, welcher aus α -Diazo-

naphtalin und *p*-Phenolsulfosäure entsteht, so erhält man in analoger Weise Derivate des Diamidooxyphenylnaphtyls. So werden z. B. 37.8 kg naphtalinazophenetolsulfosaures Natron in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 19 kg Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge vermischt. Nach vollendeter Reduction wird angesäuert und nach dem Entfernen des Zinns die in neutralen Flüssigkeiten sehr schwer lösliche Diamidoäthoxyphenylnaphtylsulfosäure ausgefällt. — Die Benzolazo-*p*-phenolsulfosäure und die Toluolazo-*p*-phenolsulfosäure liefern bei gemässiger Einwirkung von Reductionsmitteln in glatter Weise die Diamidooxydiphenylsulfosäure bzw. die Diamidooxyphenyltolylsulfosäure; diese gehen beim Erhitzen mit Wasser über 100° unter Druck in die entsprechenden Basen über.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin Verfahren zur Trennung der sogenannten β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure von der sogenannten β -Naphtylamin- β -monosulfosäure. (D. P. 44248 vom 7. Januar 1888, Kl. 22.) Das Verfahren gründet sich auf die sehr verschiedene Löslichkeit der Kupfersalze der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure und der β -Naphtylamin- β -monosulfosäure in Wasser. Während das β -naphtylamin- β -monosulfosaure Kupfer musivgoldglänzende Krystalle bildet, welche in kaltem Wasser kaum, in heissem wenig löslich sind, wird das Kupfersalz der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure selbst von kaltem Wasser mit Leichtigkeit in Lösung gehalten. — Hierdurch ergibt sich die Trennung der beiden Säuren von selbst.

Actiengesellschaft für Anilinfabrication in Berlin. Neuerung in dem Verfahren zur Trennung der sogenannten β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure von der sogenannten β -Naphtylamin- β -monosulfosäure. (D. P. 44249 vom 12. Januar 1888. Zusatz zum Patent 44248 vom 7. Januar 1888, Kl. 22; siehe vorstehend.) Nicht allein die verschiedene Löslichkeit der Kupfersalze, sondern auch die verschiedene Löslichkeit der Bleisalze ermöglicht eine Trennung der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure von der sogenannten β -Naphtylamin- β -monosulfosäure. Während das Bleisalz der β -Naphtylamin- β -monosulfosäure bei dem Zusatz von essigsaurem oder salpetersaurem Blei zu einer Lösung des Natronsalzes der β -Naphtylamin- β -monosulfosäure sofort sich abscheidet, wird das Bleisalz der β -Naphtylamin- δ -monosulfosäure sogar von kaltem Wasser lange Zeit in Lösung gehalten.

A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl in Paris. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus Dinitrobenzil als Ausgangsproduct. (D. P. 44269 vom 28. August 1887, Kl. 22.) Die Farbstoffe werden erhalten durch Reduction des Dini-

trobenzils in alkalischer Flüssigkeit und durch Combination des Polyazoderivats des Dinitrobenzils mit Metaphenylendiamin, Diphenylamin, α -Naphthylamin, Naphtionsäure, β -Naphtol- α -disulfosäure und α -Naphtol- α -monosulfosäure. Das Dinitrobenzil wird erhalten durch Nitri- rung des durch Oxydation des Benzoïns gewonnenen Benzils nach den Angaben von Zagumenny¹⁾. Diese Darstellung des Dinitro- benzils wird noch vereinfacht, indem man Benzoïn direct nach den- selben Angaben nitriert, insofern alsdann die Oxydation und die Nitri- rung gleichzeitig vor sich gehen. — Die Reduction des Dinitrobenzils geschieht in folgender Weise: 5 kg Dinitrobenzil werden mit 50 l Wasser und 23 kg Natronlauge von 36° B. gemischt, alsdann wird das Gemisch zum Kochen erhitzt und langsam und in kleinen Portio- nen 10 kg Zinkstaub eingeführt, worauf die Flüssigkeit sich vollstän- dig entfärbt. Hierauf giesst man dieselbe in 65 kg Salzsäure von 20° B. und lässt 20 bis 30 Minuten kochen, worauf mit Soda neutra- lisirt und das entstandene Zinkcarbonat abfiltrirt und mit kochendem Wasser mehrfach gewaschen wird. Es ist nicht gelungen, die so er- haltenen Reductionsproducte zu isoliren. Die Flüssigkeiten enthalten nach der Reduction Amidoderivate, welche direct zur Darstellung des des Polyazoderivats dienen; zu dem Zweck nimmt man von der Lö- sung des Reductionsproductes eine Menge, welche 12.1 kg des Amido- derivats entspricht. Man setzt derselben 22 kg Salzsäure von 20° B. hinzu, kühlt mit Eis ab und lässt 26 kg einer Natriumnitritlösung von 33 pCt. hineinfließen, rührt während einiger Augenblicke um und lässt 2 bis 3 Stunden reagiren. Die so erhaltene, das Polyazoderivat enthaltende Flüssigkeit dient direct zur Darstellung der Farbstoffe durch Vermischen mit den Natronsalzen der betreffenden Säuren oder mit einer wässrigen, schwach alkalisch gemachten Lösung genannter Basen. So ist der Farbstoff der α -Naphtol- α -monosulfosäure roth, in Wasser leicht löslich; der mit *m*-Phenylendiamin rothbraun; der mit Diphenylamin orangegelb, in Wasser sehr leicht löslich; der mit α -Naphthylamin rothviolett und leicht löslich; der mit Naphtionsäure braun und löslich. Die Farbstoffe färben Baumwolle im alkalischen, Wolle und Seide im neutralen, alkalischen oder saurem Bade und werden mit Beizen lebhafter.

A. F. Poirrier und D. A. Rosenstiehl in Paris. Verfahren zur Darstellung von Azoxyproducten aus Nitrotoluidin und Nitroxylidin und von Farbstoffen aus denselben. (D. P. 44554 vom 6. September 1887, Zusatz zum Patent 44045²⁾ vom 27. Juli 1887, Kl. 22.) In dem Haupt-Patent ist ein Verfahren zur Darstellung von

¹⁾ Diese Berichte V, 1100.

²⁾ Diese Berichte XXI, 8, 766.

Farbstoffen aus Metanitrilanilin bzw. aus dem bei 107° C. schmelzenden Nitrotoluidin beschrieben worden. Den Gegenstand des vorliegenden Zusatz-Patentes bildet die Anwendung desselben Verfahrens auf die Darstellung von Azofarbstoffen aus dem in reinem Zustande bei 78° schmelzenden Nitrotoluidin bzw. aus dem in reinem Zustande bei 123° schmelzenden Nitroxylidin. Welcher von diesen beiden Körpern als Ausgangsproduct auch angewendet wird, immer besteht das Verfahren darin, das nitrierte Amin in alkalischer Flüssigkeit zu reduciren, das Reductionsproduct der Wirkung der salpetrigen Säure zu unterwerfen und das so erhaltene Polyazoderivat mit gewissen Stoffen, wie z. B. den Phenolen, den Oxyphenolen, den Naphtolen, den Oxynaphtolen, den primären, secundären und tertiären Aminen, den Diaminen, sowie den Alkyl-, Sulfo- und Carboxyderivaten aller dieser Körper zu combiniren. — Ausgeführt sind folgende Combinationen: 1. Azoxytoluidin mit α - und β -Naphtol- α -monosulfosäure (roth); mit β -Naphtol- β -monosulfosäure (orange); mit Resorcin (gelb); mit *m*-Phenylendiamin (gelbbraun); mit β -Naphtylaminsulfosäure (orange); mit α -Oxynaphtoësäure (braun); mit α -Naphtylamin (rothbraun). — 2. Azoxylidin mit α -Naphtol- α -monosulfosäure (roth); mit β -Naphtol- β -monosulfosäure (orange); mit β -Naphtol- α -disulfosäure (roth); mit Resorcin (gelb); mit α -Naphtylamin (braun). Diese Farbstoffe färben sämmtlich Baumwolle im alkalischen Bade, Wolle und Seide im neutralen, sauren und alkalischen Bade und werden mit den gebräuchlichen Beizen oder Salzen bedeutend lebhafter.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung im Verfahren zur Herstellung eines blauen Farbstoffs. (D. P. 44650 vom 15. Juni 1887; II. Zusatz zum Patent 38802¹⁾ vom 19. November 1885, Kl. 22; vergl. I. Zusatz 40247²⁾.) Aehnlich wie die β -Naphtol- δ -monosulfosäure³⁾ erzeugt auch diejenige Naphtol-sulfosäure, welche aus der von Armstrong durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Naphtalin erhaltenen Naphtalindisulfosäure durch Schmelzen mit Alkali entsteht, mit Tetrazodiphenoläthern brauchbare blaue Farbstoffe, welche ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben und dem unter dem Namen Benzoazurin (Patent 38802) in den Handel gebrachten blauen Farbstoff sehr ähnlich sind. Auch lässt sich durch Einwirkung von 1 Molekül Tetrazodiphenoläther auf 1 Molekül dieser Armstrong'schen α -Naphtolsulfosäure ein Zwischenproduct erhalten, welches, wie die im Patent 40247 beschriebenen Producte bei seiner weiteren Einwirkung auf Phenole, Amine und deren

¹⁾ Diese Berichte XX, 3, 772.

²⁾ Diese Berichte XX, 3, 614.

³⁾ Diese Berichte XX, 1, 1426.

Sulfosäuren, eine Reihe neuer Farbstoffe erzeugt, welche ebenfalls ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben. Das Verfahren zur Herstellung dieser Producte ist dem im Patent 38802 nebst Zusatzpatenten ausführlich beschriebenen vollkommen gleich, auch sind die auf diese Weise erzielten Resultate kaum von denjenigen des Hauptpatentes zu unterscheiden.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Caristr. 11.
Buchhandlung für Naturwissenschaften und Mathematik.
Librairie pour les Sciences Naturelles et Exactes.
Booksellers and Publishers for Natural History and Exact Sciences.

Chemische Fabrik auf Actien

(vormals E. Schering) [286]

Berlin N.

Fennstrasse 11/12.

Präparate für Pharmacie, Photographie und Technk.

Max Kaehler & Martini

50 Wilhelmstr. **Berlin W.** Wilhelmstr. 50.

Fabrik und Lager sämtlicher Apparate und Geräthschaften
für wissenschaftliche und technisch-chemische Laboratorien.

Lager von Böhmischen, schwer schmelzbarem Glase:
Kochflaschen, Bechergläser, Retorten und Verbrennungs-
Röhren.

Hartglasbecher.

Filtrirpapiere.

[287]

Eine bedeutende

Cattundruckerei

sucht einen tüchtigen jungen

Chemiker,

welcher seine Studien auf der Universität vollendet hat. Offerten mit genauer
Angabe unter R. F. an die »Expedition dieser Berichte« Berlin NW., Carl-
strasse 11 erbeten. [288]

Im Verlag von J. A. Barth in Leipzig ist im April d. J. er-
schienen: [289]

**DRECHSEL, Prof. Dr. E., Leitfaden in das Studium der chemischen
Reactionen und zur qualit. Analyse. 2. umgearb. stark vermehrte
Aufl. 126. Seit. gr. 8° m. Spectraltafel. Gebund. M. 3.—**

»Im 1. Theil (Einkleitung) ist auf knappem Raum in übersichtl.,
leicht verständl. Weise eine Fülle von Thatsachen gegeben, deren Kennt-
niss für d. weitere Studium d. Ch. unerlässlich ist.

*Ref. kennt kein Buch, welches in dieser Beziehung mit dem vor-
liegenden zu vergleichen wäre.*« (Krit. Vierteljahresb. f. Berg.- u. Hütt.-Lit.

Ein Eckhaus mit Apotheker-Concession zu verkaufen. Beste Gegend
in Berlin. [290]

Adressen unter B. S. 146. »Vossische Zeitung« Berlin.

R. FRIEDLAENDER & SOHN, BERLIN, NW., Carlstr. 11.

In unserem Verlage erschien vor Kurzem:

Grundzüge
der
anorganischen und organischen Chemie

als
Leitfaden und zu Repetitionen
für

Mediziner, Pharmazeuten, Chemiker etc.

von

Dr. Hugo Amsel

Chemiker an der Kaiserl. Versuchsstation für Elsass-Lothringen.

Ein Bändchen von 351 Seiten. Klein-Octav.

Preis 3,00 Mark, in Leinwand gebunden 4,50 Mark.

Ein kurzes Repetitorium, in präciser und übersichtlicher Fassung Alles besprechend, was die moderne Chemie an feststehenden Resultaten aufzuweisen hat; in erster Linie für den Mediziner zum tentam. phys., für den Pharmazeuten zum Staatsexamen, für den Naturwissenschaftler zum exam. rigor. bestimmt, obensowohl aber auch nach eigenen Studien oder nach gründlichem Unterricht zu Repetitionen geeignet.

Die günstigsten Beurtheilungen liegen vor.

[291]

Ueber die Beziehungen

zwischen dem

Siedepunkte und der Zusammensetzung
chemischer Verbindungen

welche bisher erkannt worden sind

von

Willy Marckwald, Dr. phil.

55 Seiten gross-Octav. — Preis: 2 M.

(Preisgekrönt von der philos. Facultät der k. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin.)

Thonwaarenfabrik von J. R. Geith, Coburg,

errichtet 1857, prämiirt Wien 1873 Fortschrittsmedaille,
Halle a./S. 1881 goldene Medaille, Antwerpen 1885,
Nürnberg 1885, liefert:

**Gefässe jeder Art für chem. Fabriken, ferner Gasretorten,
Chamottesteine, Platten für Feinkiesröstöfen, Sodaschmelz-
öfen etc., säurefeste Steine, vorzüglich widerstandsfähig,
Thonhähne etc. etc.**

[292]

— Illustrierte Preislisten und Vorausschläge stehen zu Diensten. —

Warmbrunn, Quilitz & Co.



40. Rosenthalerstr. 40.

BERLIN C.



Niederlage eigener Glashüttenwerke und Dampfschleifereien.

Fabrik und Lager [298]

von Apparaten, Gefässen und Geräthen für
Chemie, Physik, Pharmacie, Sanitätswesen u. s. w.

Neu!

Normalthermometer in Sätzen von 0—100¹/₂, 100—200¹/₂, 200—300¹/₂; jedes Instrument mit Eispunkt versehen und von der Physikal.-techn. Reichsanstalt geprüft und gestempelt.

Normalsaccharometer zur Bestimmung d. Quotienten in Syrup u. Melasse.
Geachte Gewichtsalkoholometer nach der neuen Verordnung.
Gährungssaccharometer nach Einhorn zur Bestimmung des Zuckers im Harn.

Fraktionskolben nach Ladenburg mit 1—5 Kugeln.

Säurefeste Trockenschürke mit Porzellaneinsatz.

Mikroskopir lampe nach Wolz mit Glasstab als Lichtleiter.

C. Heckmann

BERLIN SO.

Görlitzer Ufer No. 9.

Armaturen aus Kupfer (Mannlöcher, Hähne).

Vacuum-Apparate jeder Grösse

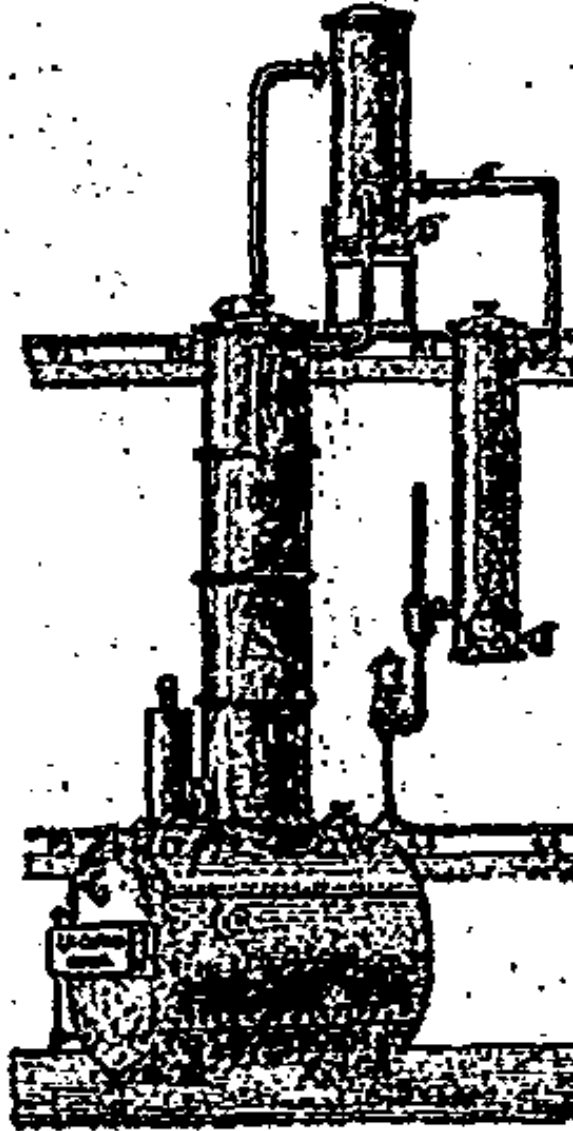
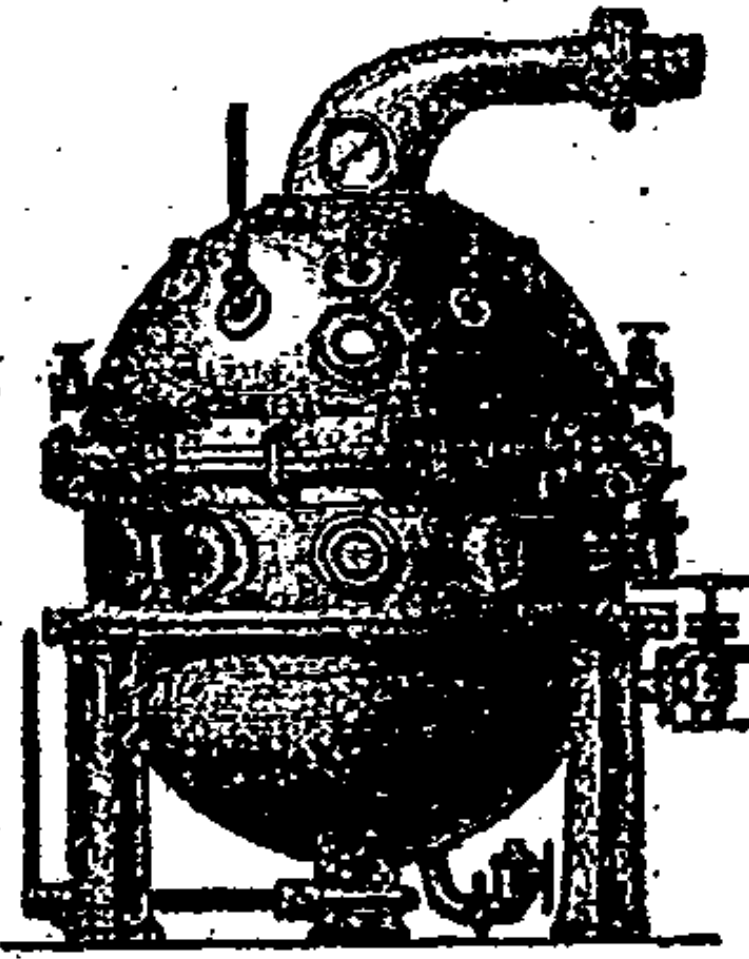
in Kupfer oder Eisen.

Rectifications-Apparate für Spirit, Benzol, Aether.

Destillations-Anlagen für hochsiedende Flüssigkeiten im luftverdünnten Raum

(D. R.-P. No. 24092),

Anilin, Aether, Naphtol etc.



Apparate für Essigsäure und Pyridinbasen. — Extractions-Apparate für Holz, Pflanzen etc. [294]

Waagen und Gewichte für Physik, Chemie und Technik bezieht man direct von

F. Sartorius, Göttingen.

Constructeur und Fabrikant.

[295]

■ Illustrierte Preislisten gern zu Diensten. ■

E. Leybold's Nachfolger, Cöln

Goldene
Medaille auf
der Interna-
tionalen Aus-
stellung zu
Amsterdam.

**Einrichtung
chemischer Laboratorien**
mit allen Apparaten und Utensilien

Große
silberne
Staats-
medaille bei
der Gewerbe-
Ausstellung
in Düsseldorf.

Mechanische Werkstätte für physikalische Apparate
zum Unterrichte in Volks- und höheren Schulen

[296]

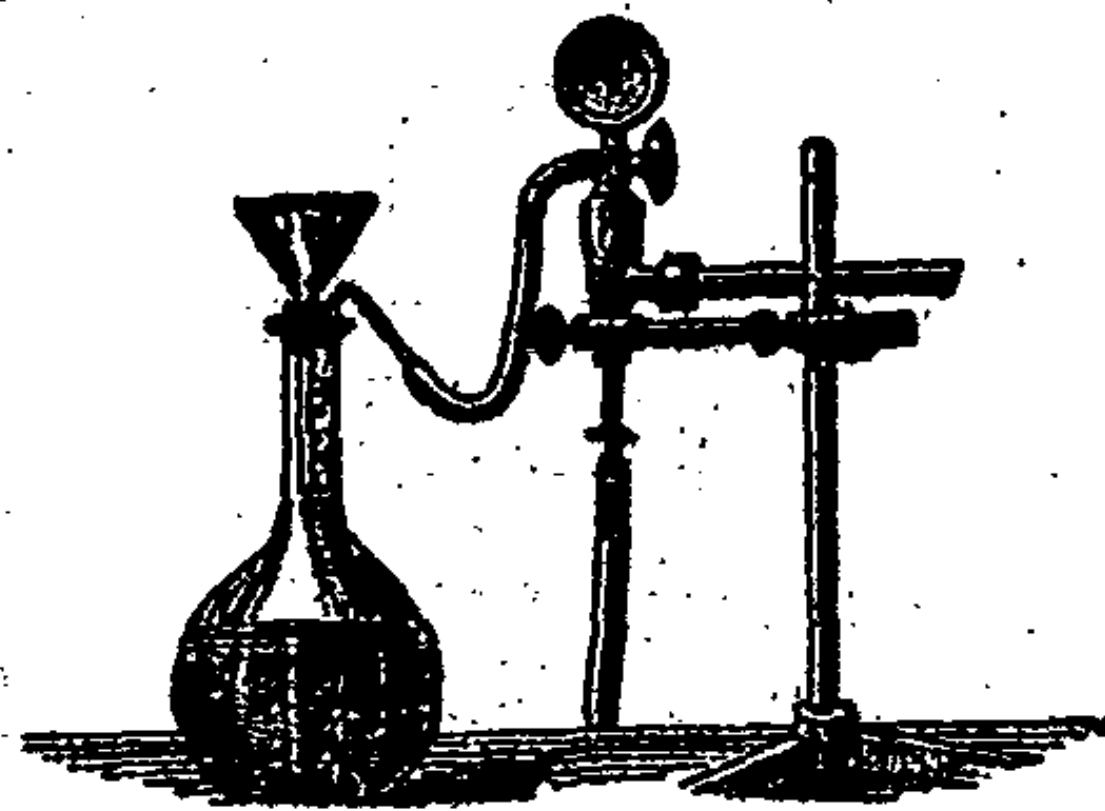
Glasfabrik und Lampen-Glasbläserei

Alle zum Gebrauche in Laboratorien nöthigen Utensilien u. Apparate
sind stets in reicher Auswahl vorrätzig, unter Anderem:
Kochflaschen, Bechergläser, Retorten von vorzüglicher Qualität
von echt böhmischem schwer schmelzbarem Glase.

Besonders machen wir aufmerksam auf die in unseren Werkstätten
angefertigten

Reagentengläser mit eingebranntem emaillirten Schild,
wie wir sie an viele Universitäten des In- und Auslandes geliefert haben.

Preis-Courante 1) für chemisch-pharmaceutische Artikel,
2) für physikalische Apparate stehen zu Diensten.



Die mechanische Werkstätte

von P. Böhme in
Bünn empfiehlt bestens
Prof. Dr. Linnemann's
Sauerstoff-Lampen zum
Schmelzen schwerflüssiger
Metalle und anderen
technischen Arbeiten.



Unter Anwendung von

Zirkonscheibchen als billigsten Ersatz des Sonnenlichtes zur Beleuchtung bei
objectiven Darstellungen phys. Experimente u. s. w., und die neuesten Sauer-
stoff- und Wasserstoffentwicklungs-Apparate mit Regulatoren statt Gasometer.
Ferner ihre bestens bewährten Wasserstrahlspumpen zur Erzeugung eines fast
absol. Vacuums bei sehr geringem Wasserverbrauch und deren Neben-Apparate,
Wasserstrahlgehläse für Glasblascarbeiten und sonstige Laboratoriumseinrich-
tungen.

[297]

Illustrirte Preiscurante stehen zu Diensten.

Mit zwei Beilagen der Verlagsbuchhandlungen von Julius Springer
in Berlin, und Veit & Co. in Leipzig.

Liebig

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

EINUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

No. 17.

(Ausgegeben am 10. December.)

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG VON R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N. W. KARLSTRASSE 11

1888.

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

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

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

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst ersucht:

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

Der Redacteur der »Berichte«.
Ferd. Tiemann.

Alle Zusendungen für die Bibliothek der Deutschen chemischen Gesellschaft sind zu richten an Hr. Prof. Dr. S. Gabriel, Berlin N., Linienstrasse 127 I.

Alle Geldsendungen (Jahresbeiträge etc.) sind an den Schatzmeister der Gesellschaft, Herrn J. F. Holtz, Berlin N., Fennstr. 11/12 zu adressiren.

Zu der am Mittwoch, den 19. December 1888, Abends präcise 7 $\frac{1}{2}$ Uhr im grossen Hörsaale des I. Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35, stattfindenden

ordentlichen General-Versammlung

ladet hierdurch ergebenst ein

Der Präsident
A. W. Hofmann.

Tagesordnung:

1. Rechenschaftslegung von Seiten der Beamten der Gesellschaft.
2. Wahl des Vorstandes der Gesellschaft für das Jahr 1889.

Nächste Sitzung: Montag, 10. December 1888, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT.

Um den Verkehr zwischen Autoren und Redaction nach Möglichkeit zu erleichtern, beehrt sich der unterzeichnete Redacteur die Aufmerksamkeit der Herren Mitarbeiter auf die nachstehend abgedruckten Auszüge aus den Geschäftsordnungen der Redaction und Publications-Commission zu lenken.

I. Geschäftsordnung der Redaction.

Auszug.

1. Von den »Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft« erscheint mit Ausnahme der Monate August und September, am zweiten und vierten Montag eines jeden Monats in der Regel je ein Heft.

2. Die Berichte enthalten: a) Protocolle der Gesellschafts- und Vorstands-Sitzungen, b) Originalmittheilungen von Mitgliedern und Nichtmitgliedern der Gesellschaft, c) Referate über die ausserhalb der Gesellschaft veröffentlichten chemischen Abhandlungen und d) Referate über die im In- und Auslande genommenen chemischen Patente.

3. Die Verantwortlichkeit für ihre Mittheilungen tragen die Verfasser selbst.

4. Sonderabdrucke werden nur dann gegeben, wenn der Wunsch auf dem Manuscripte, vermerkt ist.

5. Die Uebersetzung von Abhandlungen, welche in fremden, allgemeiner gekannten Sprachen eingehen, werden von der Redaction besorgt und die dadurch veranlassten Kosten den Verfassern mit 3 Mark pro Druckseite vom Schatzmeister berechnet. Jede Uebersetzung wird vor dem Abdruck den Verfassern in Correcturabzug zur Genehmigung übersandt.

6. Die Redaction ist verpflichtet, alle Mittheilungen, welche ihr bis zum Donnerstag der einer Sitzung vorangehenden Woche Morgens 9 Uhr zugehen, einem der Schriftführer zur mündlichen Berichterstattung in der betreffenden Sitzung zu übergeben und für das demnächst zu druckende Heft der »Berichte« rechtzeitig geschäftlich zu erledigen, d. h. auf Grund der von ihr angestellten Prüfung entweder die bezügliche Mittheilung zuzulassen und die Drucklegung derselben in dem oben bezeichneten Hefte zu bewirken oder aber die Abhandlung der Publications-Commission zu überweisen. Soweit nur die geschäftliche Erledigung in dem soeben erläuterten Sinne und nicht auch die mündliche Berichterstattung durch einen der Schriftführer in Frage kommt, übernimmt die Redaction die nämliche Verpflichtung bei allen Mittheilungen, welche ihr bis zum Sitzungstage Morgens 9 Uhr zugestellt werden.

Manuscripte von gehaltenen Vorträgen hat die Redaction in gleicher Weise rechtzeitig zu erledigen, wenn sie ihr bis zu dem auf die Sitzung folgenden Donnerstag Morgens 9 Uhr übergeben worden sind.

7. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrirung mittelst Postkarte bezw. Weltpostkarte angezeigt.

8. Die Redaction eines jeden Heftes wird am zehnten Tage vor dem Erscheinungstage, d. i. am Freitag der zweiten, dem Erscheinungstage vorangehenden Woche, und zwar Morgens 9 Uhr, geschlossen.

Die von der Redaction den Autoren gegenüber eingegangenen Verpflichtungen sind sub 6 erläutert.

Die Redaction hat das Recht, nicht aber die Verpflichtung, über die daselbst angegebenen Termine hinaus alle Mittheilungen, welche ihr in der Zeit zwischen der Sitzung und dem Schluss der Redaction zugehen, in das betreffende Heft aufzunehmen; die geschäftliche Erledigung aller später einlaufenden Mittheilungen kann jedoch erst bei der Redaction des folgenden Heftes erfolgen.

9. Autoren, welche die Correcturen ihrer Abhandlungen selbst lesen, können nur dann auf den Abdruck derselben in dem unter der Presse befindlichen Hefte rechnen, wenn sie die Correcturabzüge spätestens bis zum vierten Tage, d. i. bis zum Donnerstag der dem Erscheinungstage vorangehenden Woche, und zwar bis Mittag 12 Uhr, der Druckerei wieder zustellen.

Vom Tage des Einlaufs bis zur Absendung des Correcturabzuges einer Abhandlung sind im Allgemeinen acht Tage erforderlich. Die Redaction übernimmt jedoch keinerlei Verpflichtung, diesen Termin unter allen Umständen streng innezuhalten. Die Buchdruckerei ist aber verpflichtet, die letzten Correcturabzüge der zur Aufnahme in irgend ein Heft bestimmten Abhandlungen spätestens bis zum Dienstag Abend der dem Erscheinungstage vorangehenden Woche der Post zur

genossen die Rede ist, und das die schönere auch erwünschte Gelegenheit geboten
wird, die Freunde, mit denen beide Gelehrte in lebhaftem Verkehr standen, kennen
zu lernen.

Braunschweig, December 1888.

Friedrich Vieweg & Sohn.

== Bestellzettel. ==

Bei bestelle:
Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel
in den Jahren 1829 -- 1873.
Zwei Bände. Preis 16 Mark.
(Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.)

Ort und Datum:

Name:

gefl. recht deutlich.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

PROSPECTUS.

AUS

JUSTUS LIEBIG'S

UND

FRIEDRICH WÖHLER'S

BRIEFWECHSEL

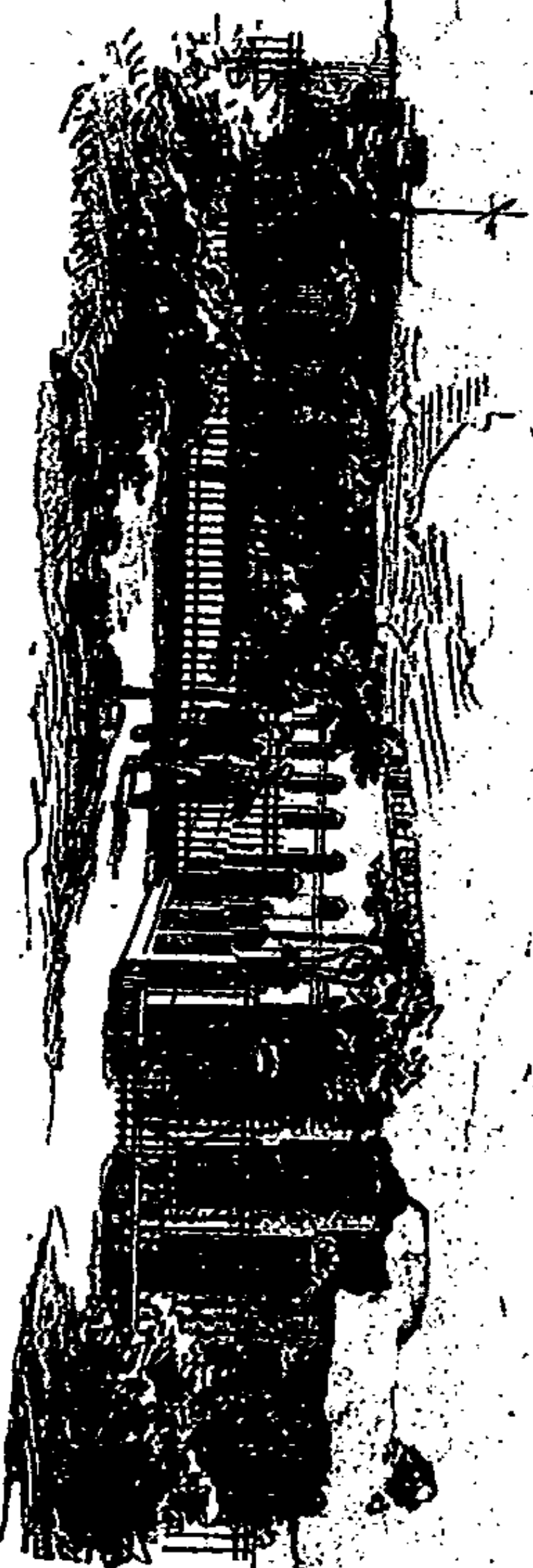
IN DEN JAHREN 1829 — 1873.

UNTER MITWIRKUNG VON

FRÄULEIN EMILIE WÖHLER

HERAUSGEGEBEN VON

A. W. HOFMANN.



LIEBIG'S LABORATORIUM IN GIESSEN.

Zwei Bände. gr. 8. geh. Preis 16 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

In dem hier vorliegenden Briefwechsel zwischen Liebig und Wöhler glaubt die Verlagsbuchhandlung nicht nur den Fachgenossen der berühmten Forscher, sondern einem viel umfaffenderen Leserkreise eine willkommene Gabe zu bieten.

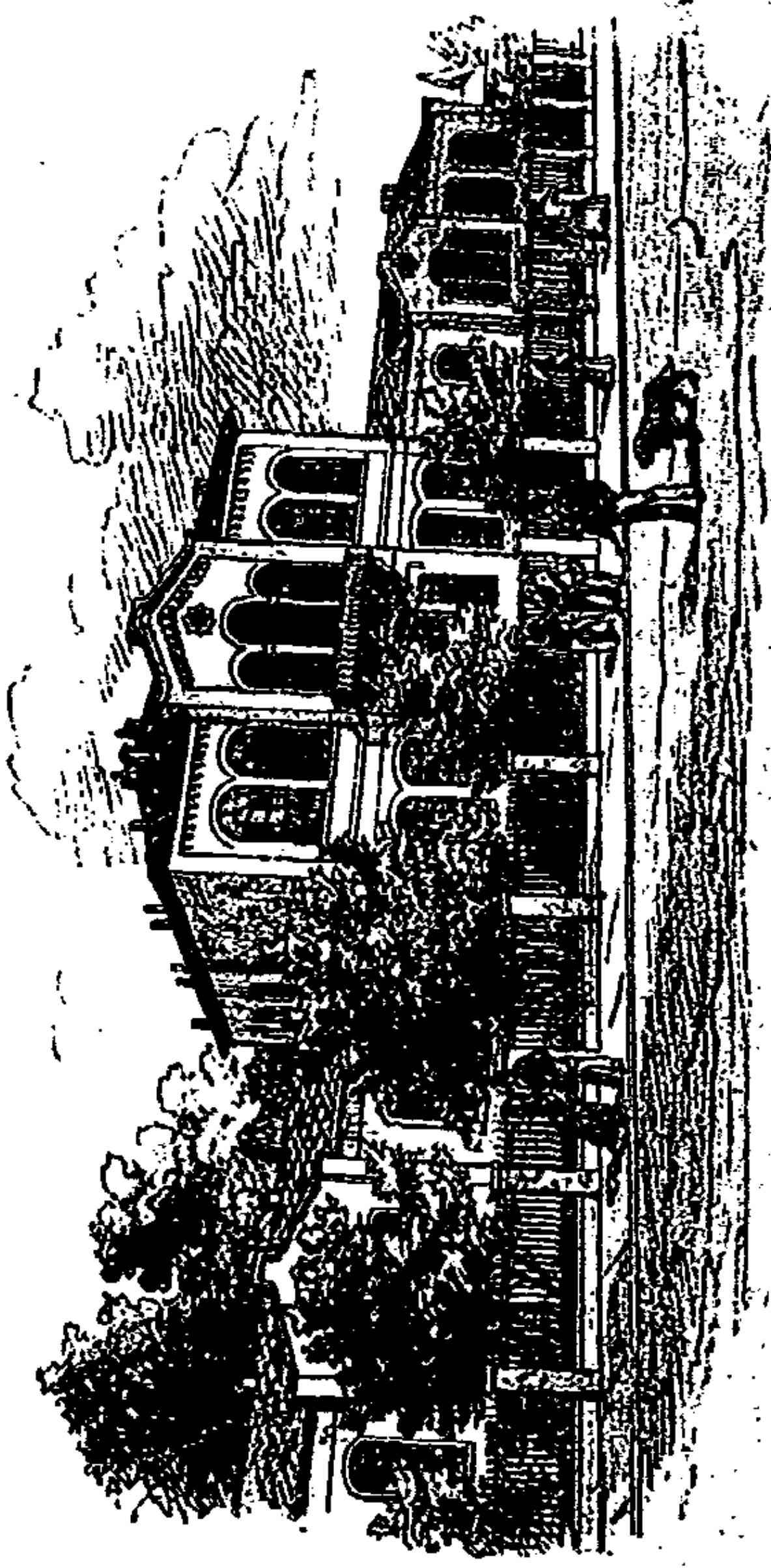
Die Briefe geben uns ein Bild dieser beiden Männer, wie es die Hand selbst des geschicktesten Biographen nicht zu zeichnen vermöchte. Wir sehen, wie sich diese beiden so verschieden gearbeteten Naturen nebeneinander entfalten, wir erkennen den Einfluß, den sie wechselseitig aufeinander üben, und wir verstehen, wie sich aus diesem Verkehre die feltene Freundschaft entwickeln mußte, welche — um Liebig's eigene Worte zu gebrauchen — Beide in der Erinnerung der Menschen stets zusammenhalten wird.

Die Briefe erfreuen sich über einen Zeitraum von nahezu einem halben Jahrhundert und gewähren daher Einblicke in die verschiedenen Lebensperioden der Correspondenten.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Die Mehrzahl der Liebig'schen Briefe ist von Gießen datirt, und wir erfahren, wie oft die Verführung an Liebig herantrat, seine schöne Stellung an dieser kleinen Universität mit einem scheinbar größeren Wirkungskreise zu vertauschen, bis er endlich für München gewonnen wurde. Wöhler's erste Briefe sind noch in Berlin geschrieben, dann folgen einige aus der Uebergangsperiode in Cassel, der grössere Theil gehört den Jahren seines Wirkens in Göttingen an, mit welcher Universität sein Name für alle Zeiten verknüpft ist.

Bemerkenswerth ist, wie im Laufe der Jahre, den veränderten Gesichtskreisen der beiden Freunde entsprechend, der Inhalt der Briefe eine andere Gestalt annimmt. Während in denen der ersten Periode das Interesse an der chemischen Detailuntersuchung



WÖHLER'S LABORATORIUM IN GÖTTINGEN.

noch eine erhebliche
Bedeutung hat.

Wöhler's Briefe in den
meinerer

pirampe. Sie hat deshalb auch in den Kreisen der Naturforscher allgemeines Aufsehen erregt und wurde ihre Vorzüglichkeit einstimmig anerkannt.

Vorzüge dieser Mikroskopirlampe:

Die Lampe ist vollständig verdeckt und die freiliegenden Stäbe lassen kein Licht seitwärts heraus, so dass das Auge vom direkten Licht absolut unbelästigt ist.

Sie lässt sich ohne Hülfeinrichtungen, wie Sammellinsen, Spiegel etc. ohne Weiteres bei **jedem** Mikroskop, dem **einfachsten** wie dem **complicirtesten** gebrauchen, auch **ältere** Systeme gewinnen durch die Verwendung der Lampe bedeutend.

Es wird von dem Beobachter keine besondere Uebung verlangt. Das austretende Licht ist kalt und diffus, es lässt sich deshalb für besondere Untersuchungen mit besonderem Vortheil verwenden, wofür die bisherigen Lampen nicht zu gebrauchen waren.

Das so gewonnene Licht ist ruhig und gleichmässig und für die Augen angenehm; für specielle Zwecke kann das gelbe Licht der Lichtquelle durch geeignete Farbengläser compensirt werden, so dass weisses Licht entsteht. Geeignete Farbengläser, nebst einer Hülse zum bequemen Auflegen derselben, werden beigegeben.

Durch Entfernen der Austrittsfläche vom Objekt kann die Lichtstärke beliebig regulirt werden.

Zur Beleuchtung von undurchsichtigen Objekten eignet sich die Lampe vorzüglich, da sie das Objekt mit Licht umfasst und nur den Ort beleuchtet, der zu untersuchen ist.

Durch diese Mikroskopirlampe wird man vom wechselnden Tageslicht und dem Ort vollständig unabhängig.

VERLAG
BONN a. Rh.

== Preis der Mikroskoplampe 15 Mark. ==
Wiederverkäufer gesucht.



Druck von Peter Neusser, Bonn.

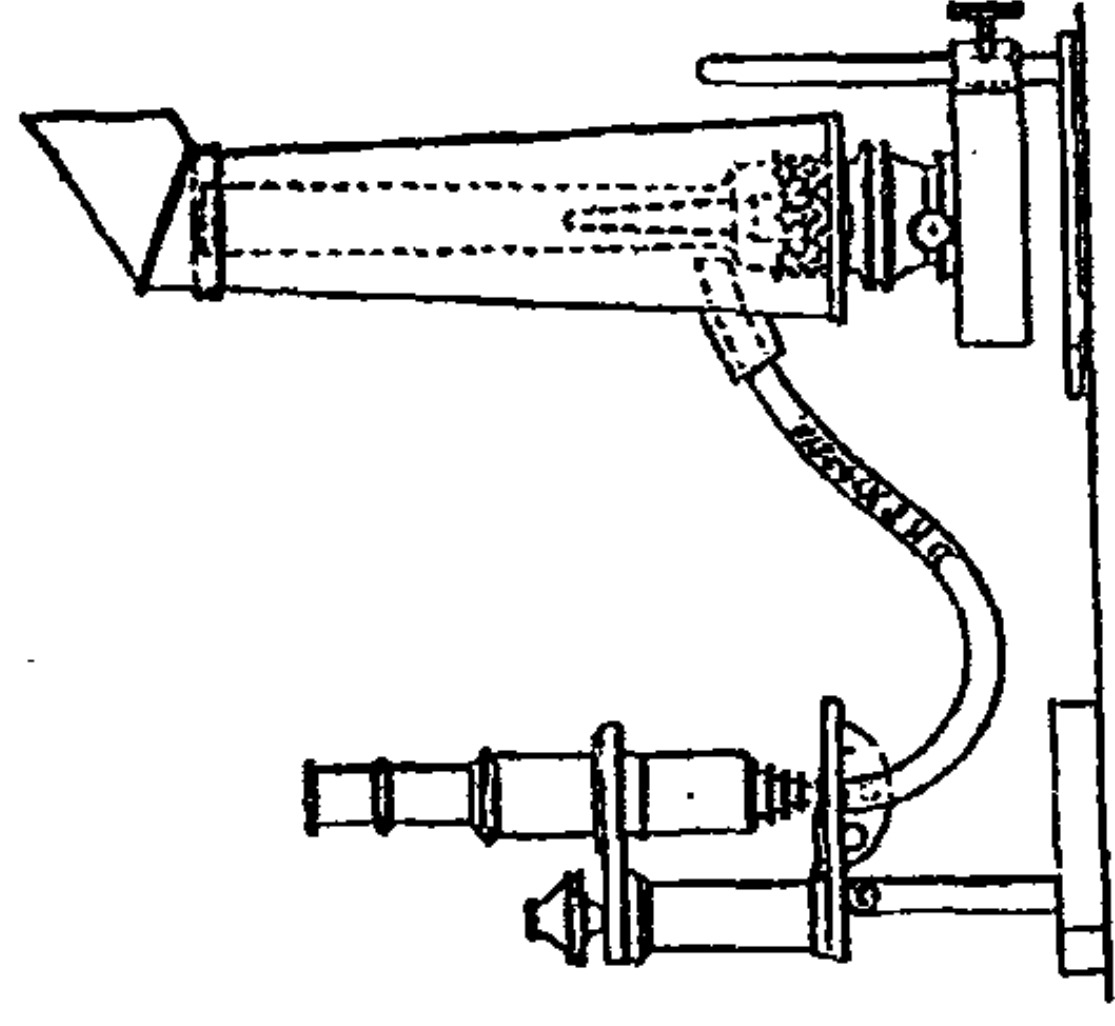
Gebrauchsanweisung.

Nachdem die Lampe angezündet und mit dem Blechmantel versehen ist, wird für durchsichtige Objekte der doppelt gekrümmte Stab in den schrägen Tubus bis zum Cylinder eingesteckt, die Lampe in der tiefsten Stellung bis unter den Mikroskopisch gerückt und dann durch Nähern bis an die Blende die gewünschte Lichtstärke erzielt und fixirt. Für die Belichtung undurchsichtiger Objekte wird der einfach gekrümmte Stab in den horizontalen Tubus ebenso eingeführt wie der andere und kann nach Wunsch beliebig gedreht, hoch und tief gestellt werden.

Diese Lampe ist in jedem Geschäft optischer, chemischer, pharmaceutischer und chirurgischer Apparate käuflich zu erhalten, sowie bei den alleinigen Fabrikanten

C. Gerhardt,

Max Volk



Mikroskopirlampe,

D. R.-P. Nro. 42818,

von

Dr. W. Kochs und Max Wolz in Bonn.

(In den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika zum Patent angemeldet.)

Zuerst vorgeführt bei der 61. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Köln.

Das Licht wird bei seinem Gang durch Glas an der Luft total reflektirt, so lange
es nicht bei einem Winkel von circa 40° nicht überschreitet. Dieses bekannte

Weiterbeförderung an die Redaction bezw. an die Autoren zu übergeben.

10. Das Bureau der Redaction wird vom 15. August bis zum 1. October eines jeden Jahres geschlossen. Zusendungen, welche in dieser Zeit anlangen, finden erst vom 1. October ab Erledigung. Der Einlauf inzwischen übersandter Abhandlungen wird ebenfalls erst an diesem Tage auf dem Bureau der Redaction registriert.

II. Geschäftsordnung der Publications-Commission.

Auszug.

1. Die Publications-Commission besteht aus vier im Anfang eines jeden Jahres vom Vorstande zu wählenden Mitgliedern und dem Redacteur.

2. Der Redacteur ist dem Vorstande für den richtigen Abdruck der in die »Berichte« aufzunehmenden Abhandlungen verantwortlich. Er bringt die eingehenden Abhandlungen zum Abdruck, insofern er gegen die Aufnahme derselben nicht Bedenken irgend welcher Art trägt; im letzteren Falle hat er über die fraglichen Aufsätze das Urtheil der Publications-Commission einzuholen.

3. Die Publications-Commission hat die Aufgabe:

a) Die Gediegenheit des wissenschaftlichen Inhalts der »Berichte« im Allgemeinen zu überwachen und besonders darauf zu achten, dass bei zum Abdruck kommenden Discussionen die Grenzen einer sachlichen Kritik nicht überschritten werden.

b) Die Zweckmässigkeit der inneren und äusseren Ausstattung der »Berichte« im Auge zu behalten und eventuell behufs Verbesserung derselben Anträge an den Vorstand zu richten.

c) Die von dem Redacteur an sie gesandten Abhandlungen zu beurtheilen und

d) Beschwerden zu prüfen, welche über die Redaction bei dem Vorstande einlaufen und dem letzteren darüber Bericht zu erstatten.

4. Die Publications-Commission wählt aus ihrer Mitte im Anfang eines jeden Jahres einen Vorsitzenden. Derselbe lässt die von dem Redacteur beanstandeten Abhandlungen bei den einzelnen Mitgliedern der Publications-Commission circuliren; er beruft unter Mittheilung der Tagesordnung die Mitglieder der Commission zu Sitzungen und leitet die Verhandlungen in denselben.

5. Die dem Urtheil der Publications-Commission unterbreiteten Abhandlungen werden nebst den gutachtlichen Aeusserungen von demjenigen Commissionsmitgliede, welches dieselben zuletzt erhält, direct

dem Redacteur wieder zugestellt. Dieser verfügt nach Maassgabe der von der Majorität der Commission geäusserten Ansicht den Abdruck, die Zurückweisung oder die Aenderung der beanstandeten Abhandlungen und ist mit der dadurch nothwendig werdenden Correspondenz mit den Autoren betraut. Der Redacteur ist für diese Maassnahmen in erster Linie der Publications-Commission verantwortlich und ermächtigt, jede Discussion mit den Autoren über die Gründe, welche die Commission zur Zurückweisung irgend einer Abhandlung bestimmt haben, abzulehnen.

Ferd. Tiemann

Redacteur der »Berichte«.

Inhaltsangabe zu No. 17.

	Seite		Seite
Sitzung vom 26. November 1888	8288	613. Einhorn, Alfred u. Klein, Otto, Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf den salzsauren Ecgoninmethylester	8385
Mittheilungen:		614. Brühl, J. W., Apparat zur fractionirten Destillation im Vacuum	8389
602. Fragner, K., Ein neues Alkaloid »Imperialin«	8284	615. Wagner, Georg, Ueber die Oxydation der Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n-2}$	8348
603. Hjelt, Ed. u. Siven, V. O., Ueber symmetrisches Dibromaceton	8288	616. —, Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen	8347
604. Baumert, Georg, Zur Frage des normalen Vorkommens der Borstüre im Weine	8290	617. —, Zur Frage über die Betheiligung des Wassers an der Oxydation ungesättigter Verbindungen	8356
605. Albrecht, K., Ueber eine neue Bildungsweise von Derivaten des Benzhydrols	8292	618. Wolff, Ludwig, Ueber einige Indole	8360
606. Hooker, Samuel C., Ueber einige ähnliche Reactionen des Carbazols und Pyrrols	8299	619. Messinger, J., Titrimetrische Bestimmung von Aceton in Methylalkohol	8366
607. —, Ueber die Schätzung der Nitrate in natürlichen Wässern	8302	620. Liebermann, C., Ueber Cinnamylcocain	8372
608. Calderon, L., Ueber die Bestimmung des Werthes der Grade bei Thermometern mit gebrochener Scala	8308	621. Meyer, Richard u. Oppelt, Otto, Zur Kenntniss des Fluoresceins	8376
609. Kehrman, Fr., Ueber den Einfluss der Gegenwart von Halogen-Atomen und Alkylresten im Benzolkern auf die Ersatzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe	8315	622. Zincke, Th., Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole	8378
610. Rügheimer, L., Ueber Hippuroflavin	8321	623. Ciamician, G. u. Anderlini, F., Berichtigung	8391
611. —, Ueber einen Abkömmling des Tetrols und eine Synthese des Tribenzamidophloroglucins	8325	Referate: Siehe nachstehend.	
612. Kunze, E., Ueber Nitroparadiphenole	8331	Bericht über Patente von Ulrich Sachse: Siehe nachstehend.	

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Albrecht, K. 8292. Anderlini, F. 8391. Baumert, G. 8290. Brühl, J. W. 8389. Calderon, L. 8308. Ciamician, G. 8391. Einhorn, A. 8385. Fragner, K. 8284. Hjelt, E. 8288. Hooker, S. C. 8299. 8302. Kehrman, Fr. 8315. Klein, O. 8385. Kunze, E. 8331. Liebermann, C. 8372. Messinger, J. 8366. Meyer, R. 8376. Oppelt, O. 8376. Rügheimer, L. 8321. 8325. Siven, V. O. 8288. Wagner, G. 8348. 8347. 8356. Wolff, L. 8360. Zincke, Th. 8378.

Referate.

	Seite		Seite
Allgemeine, Physikalische und Anorganische Chemie.			
Janssen, Ueber das irdische Spectrum an hochgelegenen Beobachtungsorten und im besonderen über das Spectrum des Sauerstoffs	821	Craig, George, Vorlesungsapparat um die Verbrennung von Luft in einer Atmosphäre von Leuchtgas zu zeigen	828
Traube, Moritz, Ueber die elektrolytische Entstehung des Wasserstoffsperoxyds in der Kathode	821	Johnson, G. Stillingfleet, Einfache Form eines Apparates für Gaserzeugung durch die Einwirkung von Flüssigkeiten auf feste Substanzen	828
Spring, W., Warum die Schienen in Gebrauche weniger schnell rosten als die nicht gebrauchten?	822	Lewkowitzsch, J., Ein Dampfüberhitzer für Laboratorien	828
—, Bemerkung über den Metallglanz	823	Boyen, Edgar v., Fractionirvorstoss zur Destillation im Vacuum	829
Cameron, Sir Charles A. und Macallan, John, Ueber die Verbindungen des Ammoniaks mit Selendioxyd	823	Banks, A. J., Ein Laboratoriumstrockenofen	829
Warren, H. N., Elektrische Dialyse	824	Organische Chemie.	
—, Elektrolytische Methode zur Verflüssigung von Gasen	824	Maquenne, Ueber die Verbindung des Benzaldehyds mit mehratomigen Alkoholen	829
Parsons, Charles A., Ueber das Verhalten des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen und grossem Druck und in Berührung mit anderen Substanzen	825	Ville, J., Einwirkung der Unterphosphorigsäure auf Benzaldehyd, Bildung einer Dioxyphosphinsäure	829
Veley, V. H., Die Bedingungen der Entwicklung von Gas aus homogenen Flüssigkeiten	825	Denigès, G., Einwirkung des Natriumhypobromits auf einige aromatische Stickstoffverbindungen und Unterscheidung zwischen Hippur- und Benzoesäure	830
Bemmelen, J. M. van, Ueber die Natur der Colloidsubstanzen und ihren Wassergehalt	825	Abenius, P. W. u. Widman, O., Ueber die Einwirkung des Broms auf <i>o</i> -Acetoluid bei hoher Temperatur	830
—, Ueber gallertartige Kieselsäure	826	—, Ueber einige aromatische, halogensubstituirte Acetamidoderivate und daraus erhaltene Abkömmlinge des Piazins	830
—, Das colloïdale Aluminiumoxyd und das Aluminiumhydroxyd	826	Genvresse, Ueber die Chlorderivate des Acetessigesters	831
—, Die Colloïde des Zinnoxyds	826	Claus, Ad. u. Wyndham, St., Ueber einige Nitroderivate der Isophtalsäure	831
—, Ueber das Colloïd des Eisenoxyds	827	—, u. Jackson, U. A., Zur Kenntniss des Orthokresols	832
—, Ueber das Colloïd des Chromoxyds	827	Meyer, E. v., Bimoleculares Cyanäthyl	833
Hampe, W., Darstellung von amorphem Bor durch Elektrolyse	827	Holtzwardt, R., Ueber ein bimoleculares Cyanmethyl, $C_4H_6N_2$ (vorl. Mitthlg.)	834
Blythe, G. W., Ueber ein Arsencyanid	827	Ekstrand, A. G., Zur Kenntniss der Naphtoesäuren	834
Winkler, Cl., Ueber die Bildung von Haarsilber auf künstlichem Wege	827	Takahashi, D., Beiträge zur Constitution des Scopoletins	837
Hodgkinson u. Lowndes, F. K., Verbrennung von Sauerstoff in Ammoniak und von Wasserstoff in Salpetersäure	827		

	Seite
Warren, H. N., Neue Untersuchungen über die Fulminate	838
Richardson, W. H., Notiz über einige neue Salze des Phenylhydrazins	838
—, Ueber ein vom Anthrachinon sich herleitendes Orthochinon (vorl. Mitthlg.)	838
Lange, M., Ueber die Naphtylendiamine, sowie über eine neue Bildungsweise derselben	839
Kunz, H., Beiträge zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile von Acorus Calamus	839
Kassner, G., Ueber die Spaltungsproducte des Panicols	840
Weiss, Fritz, Ueber die chemischen Bestandtheile der Chekenblätter (Myrthus Cheken)	840
Schmidt, E. u. Wilhelm, Fr., Ueber die Berberisalkaloide	841
Schwabe, Paul, Ueber die chemischen Bestandtheile von Cortex Frangulae (Rhamnus frangula) und Cascara Sagrada (Rhamnus Purshiana)	842
Paul, B. H. u. Cownley, A. J., Chemische Notizen über Thee	843
Utescher, E., Chloralcyanhydrin	843

Physiologische Chemie.

Yvert, A., Ueber die Anwendung des Quecksilberchlorids als therapeutisches und prophylactisches Mittel gegen asiatische Cholera	843
Dubois, Raphael, Neue Untersuchungen über die Wirkung des Aethylenchlorids auf die Cornea	843
Dünneberger, Carl, Bacteriologisch-chemische Untersuchung über die beim Aufgehen des Brotheiges wirkenden Ursachen	844
Carlaw, Die Beziehungen zwischen der Dichtigkeit und den reizenden Wirkungen der Chlornatriumlösungen	844
Archarow, J., Ueber die Aufsaugung aus den subcutanen Lymphsäcken beim Frosche	844
Posner, C., Das Verhalten der Harnabsonderung während der Nacht	844
Salkowski, E., Ueber das Verhalten des Benzoesäureanhydrids im Organismus	845

	Seite
Röhm ann, J., Ueber Secretion und Resorption im Dünndarm	845
Nasse, Otto, Ueber das Aussalzen der Eiweisskörper und anderer colloider Substanzen	848
Seegen, J., Aphoristisches über Zuckerbildung in der Leber	849
Abeles, M., Zur Frage der Zuckerbildung in der Leber	850
Seegen, J., Einfluss von Chloroform, von Morphinum und von Curare auf Zuckerbildung und Zuckerumsetzung	850
Hirschfeld, Felix, Untersuchungen über den Eiweissbedarf des Menschen	850

Analytische Chemie.

Baubigny, Ueber die Trennung von Kobalt und Nickel durch die Nitritmethode	851
Kupferschläger, Trennung des Calcium von Baryum und Strontium	852
Linossier, G., Neue allgemeine Methode zur Trennung und volumetrischen Bestimmung der Säuren. Anwendung auf die Bestimmung der Schwefelsäure	852
Lasne, Henri, Ueber die Bestimmung des Fluors in den durch Schwefelsäure aufschliessbaren Verbindungen, insbesondere in den natürlichen Phosphaten	852
Friedheim, C., Ueber die chemische Zusammensetzung der Meteoriten von Alfanello und Concepcion	853
Storch, Ludwig, Ueber die Verwendung der Teträzofarbstoffe des Diphenyls und Stilbens in der Maassanalyse	854
—, Ein Vorschlag zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Harzöl in Mineralschmieröl	854
Flückiger, F. A., Zur Kenntniss des Lithiumcarbonates	854
Bohlig, E., Ueber Prüfung von kohlenurem Kali	854
Herzog, Hermann, Trennung des Bleis vom Wismuth	854
Hielbig, Practische Methode zur Bestimmung von Quecksilber im Harn	855
Kassner, G., Ueber eine neue maassanalytische Methode zur Bestimmung des Quecksilberchlorids	855

Seite	Seite		
Shimer, Porter W., Ueber die Bestimmung von Phosphor in Eisen und Stahl	855	farben, insbesondere des Naphtholgelb S und der Pikrinsäure . . .	857
Weissmann, Gustav, Practische Notizen zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen . . .	855	Goldmann, F., Ueber Butteruntersuchungen	857
Arnold, J. O. und Hardy, H. J., Neue Methoden zur Bestimmung von Schwefel in Stahl und Eisen	855	Williams, Rowland, Ueber die Bestimmung des Morphinumgehaltes im Opium	857
Morgan, James, Ueber die Bestimmung von Schwefel in Eisen und Stahl	856	Lindo, David, Ueber die Anwendbarkeit von Phenol und einigen verwandten Körpern als Reagentien für Nitrite, Nitrate und Chlorate in wässrigen Lösungen, bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure	858
Warren, H. N., Entdeckung und Bestimmung von Wismuth und Lithium in metallischem Eisen und in Schlacken	856	—, Reactionen auf salpetrige Säure, basirt auf Modificationen der Sulfanilsäuremethode von Griess	858
White, John Tsawao, Volumetrische Bestimmung von Brom	856	—, Reactionen auf Saccharin, Antipyrin und Antifibrin	858
Fox, William, Notiz über die Einwirkung von Petroleum auf Blei	856	Peters, W., Kritische Studien über die Prüfung der vegetabilischen Oele auf ihre Verfälschungen . .	858
Goldammer, A., Einige nachträgliche Bemerkungen über die Löslichkeit des Gypses	856	Allihn, F., Normalthermometer für den Gebrauch im Laboratorium	859
Warren, H. N., Die lösende Wirkung von weinsaurem Natronkalk auf die metallischen Hydrate . .	856	Lunge, G., Ein Apparat zur Reduction von Gasvolumen auf Normaltemperatur und Normaldruck	859
Gossage, A. M., Notiz über die volumetrische Bestimmung der Harnsäure	857	King, C. M., Ein neuer Extractionsapparat	860
Rawson, Christopher und Knecht, Edmund, Zur quantitativen Bestimmung einiger Theer-		White, John Tsawao, Modificirte Absorptionsröhren	860
		Blount, Bertram, Neue Form eines Fettextractionsapparates .	860

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Abeles, M. 850. Abenius, P. W. 830. Allihn, F. 859. Archarow, J. 844. Arnold, J. O. 855. Banks, A. J. 829. Baubigny 851. Bemmelen, J. M. van 826. 826. 827. Blount, B. 860. Blythe, G. W. 827. Bohlig, E. 854. Boyen, E. v. 829. Cameron, Sir Ch. A. 823. Carlaw 844. Claus, A. 831. 832. Cownley, A. J. 843. Craig, G. 828. Denigès, G. 830. Dubois, R. 843. Dünneberger, C. 844. Ekstrand, A. G. 834. Flückiger, F. A. 854. Fox, W. 856. Friedheim, C. 853. Genvresse 831. Goldammer, A. 856. Goldmann, F. 857. Gossage, A. M. 857. Hampe, W. 827. Hardy, H. J. 855. Herzog, H. 854. Hielbig 855. Hirschfeld, F. 850. Hodgkinson 827. Holtzwardt, R. 834. Jackson, U. A. 832. Janssen 821. Johnson, G. St. 828. Kassner, G. 840. 855. King, C. M. 860. Knecht, E. 857. Kunz, H. 839. Kupferschläger 852. Lange, M. 839. Lasne, H. 852. Lewkowitsch 828. Lindo, D. 858. Linossier, G. 852. Lowndes, F. K. 827. Lunge, G. 859. Madalan, J. 823. Maquenne 829. Meyer, E. v. 833. Morgan, J. 856. Nasse, O. 848. Parsons, Ch. A. 825. Paul, B. H. 843. Peters, W. 858. Posner, C. 844. Rawson, Ch. 857. Richardson, W. H. 838. Röhmann, J. 845. Salkowski, E. 845. Schmidt, E. 841. Schwabe, P. 842. Seegen, J. 849. 850. Shimer, P. W. 855. Spring, W. 822. 823. Storch, L. 854. Takahashi, D. 837. Traube, M. 821. Utescher, E. 843. Veley, V. H. 825. Ville, J. 829. Warren, H. N. 824. 838. 856. Weiss, F. 840. Weissmann, G. 855. White, J. T. 856. 860. Widman, O. 830. Wilhelm, Fr. 841. Williams, R. 857. Winkler, Cl. 827. Wyndham, St. 831. Yvert, A. 843.

Bericht über Patente.

	Seite		Seite
Diehl und Menšik in Prag und Deutsch-Brod. Verfahren zur Herstellung eines Materials zum Filtriren und Entfärben von Flüssigkeiten. (D. P. 44524/1888)	861	Schmidt, V., in Wien. Neusilber-Legirung. (D. P. 44686/1888)	865
Thorn, E. Th. G., in Hamburg. Filter. (D. P. 44817/1888)	861	Ostermann, H. u. Prip, A., in Genf. Platin-Legirung. (D. P. 44478/1887)	865
Unruh & Liebig in Leipzig. Vorrichtung zur Reinigung von Luftfiltern ohne Unterbrechung des Betriebes. (D. P. 44492/1887)	861	Knoop, A., in Minden i./W. Vertheilungsrohr an Vacuumverdampfapparaten für Feinsalz und dergleichen. (D. P. 43906/1887)	865
Actiengesellschaft Separator in Stockholm. Neuerung bei dem durch Patent 85810 geschützten Verfahren zum Bestimmen des Fettgehaltes der Milch. (D. P. 44930/1888)	862	Dahl, C. F., in Danzig. Neuerung an Oefen zur Wiedergewinnung der Salze aus Laugen der Zellstofffabrikation. (D. P. 44284/1887)	865
Martini, E., in München. Apparat zum Anzeigen des Kohlensäuregehaltes der Luft. (D. P. 44631/1888)	862	Solvay & Co. in Brüssel. Schöpf- und Brechvorrichtung an Trommelöfen zum Trocknen und Zersetzen von Natriumbicarbonat. (D. P. 43919/1887)	866
Wolpert, H., in Nürnberg. Neuerung an Taschen-Apparaten zur Prüfung der Luft mit unmittelbarer Ablesung des Kohlensäuregehaltes und Reinheitsgrades. (D. P. 44822/1888)	862	Schneider, R., in Dresden. Neuerung an dem durch Patent 42468 geschützten Verfahren zur Darstellung von Baryumhydroxyd aus Baryumcarbonat. (D. P. 44010/1887)	866
Gerdes, B., in Gröbers, Provinz Sachsen. Neuerung an Pipetten. (D. P. 44728/1888)	863	Feldmann, A., in Linden vor Hannover. Neuerung an dem durch Patent 41717 geschützten Verfahren zur Darstellung von Fluormagnesium und Anwendung desselben zur Erzeugung von Fluorstrontium und Fluorbaryum. (D. P. 44491/1887)	866
Solvay, E., i. F. Solvay & Co. in Brüssel. Verfahren zur Gewinnung von Chlor bezw. Salzsäure aus Carnallit und Kalnit auf trockenem Wege. (D. P. 44865/1887)	863	Bayer, K. J., in Tentelewa bei St. Petersburg. Verfahren zur Darstellung von Thonerdehydrat aus Alkalialuminat. (D. P. 43977/1887)	867
Thowless, O. M., in London (Grafsch. Middl., England). Neuerung an Apparate zur Darstellung von Natrium und Kalium. (D. P. 45378/1887)	864	Reye, G. W. & Söhne in Hamburg. Verfahren zur Herstellung eines festen Materials durch Brennen und Imprägoiren von Infusorienerde. (D. P. 44431/1887)	867
Notto, C., in Dresden. Apparat zur Darstellung von Alkalimetallen aus kaustischen Alkalien in continuirlichem Betrieb. (D. P. 45106/1887)	864	Solvay, E., in Brüssel. Neuerung an Kalköfen. (D. P. 43901/1887)	867
Dolleschall, G., in Aachen. Vorrichtung zum Giessen blasenfreier Bleirohre. (D. P. 44118/1887)	864	Firma Ludwig Loewe & Co., Commanditgesellschaft auf Actien in Berlin. Verfahren zur Herstellung von Sprengstoffen aus den nach dem Verfahren des	
Dahl, S. Th., in Bömmelöen, Norwegen. Neuerung an Amalgamatoren. (D. P. 44122/1888)	865		

	Seite		Seite
Patentes 89511 hergestellten Sprengstoff-Componenten unter Benutzung von Schwefel oder aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen. (D. P. 43866/1887) . . .	868	Sulfosäuren der Phenole. (D. P. 45226/1887)	871
Jeschek, M., u. Jaresch, J., in Wien. Verfahren zur Darstellung von sauren plastischen Sprengstoffen. (D. P. 44041/1887) . . .	868	Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung blauer Farbstoffe aus den Diamidodiphenoläthern mit der Naphtoldisulfosäure des Patents 40571. (D. P. 44775/1887) . . .	872
Gebr. Tirmann in Wien. Spann- und Anlösevorrichtung für Schlagbolzenzünder. (D. P. 43879/1887)	868	Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerungen in dem Verfahren zur Darstellung der Mono- und Disulfosäure des Benzidins und Tolidins. (D. P. 44779/1888)	878
The Dinsmore Gas-Company in Liverpool, England. Neuerung an Retorten zur Gewinnung von Leuchtgas. (D. P. 44634 1887)	869	Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Tolidinsulfon und dessen Mono- und Disulfosäure. (D. P. 44784/1888) . . .	874
Streitz, G., in Berlin. Oelreinigungsgesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenol und alkylirten m-Amidophenolen. (D. P. 44792/1888) . . .	869	Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Verfahren zur Darstellung von m-Amidophenol und alkylirten m-Amidophenolen. (D. P. 44792/1888) . . .	875
Ruffin, M. Ch. A., in Paris. Apparaten-Combination zur Entfäulung von Spiritus mittelst Kohlenwasserstoffe und zur Regeneration der letzteren. (D. P. 44688/1888)	869	Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel in Lindenau-Leipzig. Verfahren zur Darstellung von Azofarbstoffen aus diazotirten Diamidoazodiphenylen. (D. P. 44881 1887)	876
Kuhne, C., in Berlin. Kühltrommel für Flächenberieselungs-Kühlapparate. (D. P. 44638/1887)	870	Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Verfahren zur Darstellung gelb- bis rothbrauner, im alkalischen Bade färbender Azofarbstoffe aus Chrysoidin. (D. P. 44954/1887) . . .	876
Leuchtenberger, C., in Berlin u. Moiske, B., in Frankfurt a./O. Verfahren zur Gewinnung eines reinen unkrystallisirbaren Syrups aus Melasse. (D. P. 44529/1887)	870	L. Cassella & Co. in Frankfurt a./M. Neuerung in dem Verfahren zur Darstellung der β -Naphtolmono-sulfosäure F (D. P. 45221/1887)	877
Rohart, F. F. u. Rohart, Marie geb. Ruffin in Paris. Verfahren der Reinigung von Wolle oder Entfettung oder Walkung von wollenen Gespinnsten oder Geweben. (D. P. 44782/1888) . . .	870	Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. in Elberfeld. Neuerung in der Darstellung von Farbstoffen. (E. P. 6819/1888)	877
Blackmann, H., in New-York, V. St. A. Verfahren und Vorrichtung zum Aufschliessen, Zerfasern und Reinigen von Faserstoffen behufs Herstellung von Papierstoff. (D. P. 44471/1887)	870	Ehrlich, M. F. L. u. Storck, C. Th., in Frankfurt a./M. Verfahren zur Herstellung von druckfähigem Glanzgold, Glanzsilber und Glanzplatin. (D. P. 44044 1887)	878
Anonyme Gesellschaft »Les Arts Graphiques« in Brüssel. Verfahren, um abgetönte Photographien für den Pressendruck geeignet zu machen. (D. P. 44800 1887)	871	Dreyer, R., in Halle a./S. Neuerung an der durch Patent 40909 geschützten Einrichtung zur Darstellung von Russ bei gleichzeitiger Dampfgewinnung. (D. P. 44871/1888)	878
Roser, W., in Marburg. Verfahren zur Darstellung von Narceïn und Homonarceïn. (D. P. 44890/1887)	871		
Trommsdorff, H., in Erfurt. Verfahren zur Darstellung jodirter			

87
C.
E.
87
sch
K.
87
m.
R.
V.
80
on
87

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Actiengesellschaft Separator 862. Anonyme Gesellschaft »Les Arts Graphiques« 871. Bayer, K. J. 867. Blackmann, H. 870. Cassella, L. & Co. 877. Dahl, C. F. 866. Dahl, S. Th. 866. Diehl 861. Dolleschall, G. 864. Dreyer, R. 878. Ehrlich, M. F. L. 878. Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co. 872. 876. 874. 876. 877. Feldmann, A. 866. Firma Ludwig Loewe & Co., Commanditgesellschaft auf Actien 868. Gebr. Tirmann 868. Gerdes, B. 868. Gesellschaft für chemische Industrie 875. Jaresch, J. 868. Jeschek, M. 868. Knoop, A. 865. Kuhne, C. 870. Leipziger Anilinfabrik Beyer & Kegel 876. Leuchtenberger, C. 870. Martini, E. 862. Menšik 861. Moiske, B. 870. Netto, C. 864. Ostermann, H. 865. Prip, A. 865. Reye, G. W. & Söhne 867. Rohart, F. F. 870. Rohart, Marie geb. Rußn 870. Roser, W. 871. Ruffin, M. Ch. A. 869. Schmidt, V. 766. Schneider, R. 866. Solvay, E. 867. Solvay, E., i. F. Solvay & Co. 868. Solvay & Co. 866. Storck, C. Th. 878. Streitz, G. 869. The Dinsmore Gasompany 869. Thorn, E. Th. G. 861. Thowless, O. M. 864. Trommsdorff, H. 871. Unruh & Liebig 861. Wolpert, H. 862.

Sitzung vom 26. November 1888.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Alt, Dr. H., Braunschweig;
Bouvier, Ernest,
Bader, Eduard, }
Sidler, Emil, } Genève;
Grossmann, Eugen, }
Bourcart, Emanuel, }
Sraphagen, Prof. Frank W., Montana, U. S. A.;
Krefting, Axel, Trondhem;
Zehnter, Ernst, Strassburg i./E.;
Rawson, S. G., B. Sc., Liverpool;
Decker, Dr. Hermann, Freiburg i./B.;
Wislicenus, Johannes, Würzburg.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Popovici, Maximilian, Chausseestr. 28, Berlin (durch
A. Kossel und C. Schotten);
Leicester, James J., } chem. Institut, Erlangen (durch
Hederington, Albert, } O. Fischer und C. Paal);
Vossen, Leo, Fabrikbesitzer, Aachen (durch E. Oster-
mayer und Ferd. Tiemann);
Wheeler, H. E. L., } agricultur-chem. Laborator., Göttingen
Weld, F. C., } (durch B. Tollens und F. Mayer);
Angeli, Angelo, } chem. Institut Padova (durch G.
Luzzatto, Giuseppe, } Ciamician und G. Magnanini);
Brandt, Dr. C., Märzgasse 2, } Heidelberg
Hansen, A. v., Anlage 18, } (durch F. Krafft
Phookan, R. Dhekial, Sophienstr. 9, } und
Dörr, Dr. C. Th., Märzgasse 6, } H. Nördlinger).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

591. Heinzerling, Chr. Abriss der chemischen Technologie mit besonderer Rücksicht auf Statistik und Preisverhältnisse. Cassel und Berlin 1888.
592. Weyl, Th. Die Theerfarben mit besonderer Rücksicht auf Schädlichkeit und Gesetzgebung hygienisch und forensisch-hygienisch untersucht. 1 Lfg. Berlin 1888.
593. Вагнера, Е. Къ Реакціи Окисленія Непредѣльныхъ Углеродистыхъ Соединеній. Варшава 1888.
594. Clarke, Fr. W. The constants of nature. Part I. A table of specific gravity for solids and liquids. Washington 1888.
421. Emmons, Samuel Franklin. Geology and mining industry of Leadville, Colorado. With atlas. (Monographs of United States Geological Survey, Vol. XII.) Washington 1886.

Der Vorsitzende:
H. Landolt.

Der Schriftführer:
I. V.
W. Will.

Mittheilungen.

602. K. Fragner: Ein neues Alkaloid »Imperialin«.

(Eingegangen am 12. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Kaiserkrone, *Frittilaria* oder *Corronaria imperialis*, ist eine der vielen Pflanzen, die einst in der Medicin gebraucht wurden, und deren Inhalt chemisch noch nicht untersucht worden ist.

Schon in den alten botanischen Werken wird angegeben, dass alle Theile und besonders die Zwiebeln dieser Pflanze heftig giftig sind und dass ihre Wirkung der der *Scilla maritima* ähnlich ist.

Bis jetzt war nur die Stärke theilweise studirt und findet man die diesbezügliche Abhandlung in der Zeitschrift *Lotos* V Jahrg. 1855.

Basset empfahl der Pariser Academie (*Comptes Rendus* T. 37 1853) die Verwendung der Stärke der Kaiserkronezwiebel als Ersatz der Kartoffelstärke.

Der scharfe bittere Geschmack, die bekannte Giftigkeit der Zwiebel und die Thatsache, dass die Pflanzen der Familie *Liliaceae* Alkaloide enthalten, bewogen mich das Studium des Zwiebelinhaltes eben in dieser Richtung zu beginnen.

Es wurden 2350 Zwiebeln verarbeitet. Die zerstoßenen Zwiebeln wurden mit 60 procentigem heissem Alkohol wiederholt ausgezogen und ausgepresst. Die gesammelten Flüssigkeiten wurden filtrirt und bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Der Syrup wurde dann mit starkem Alkohol behandelt, wobei viele Substanzen (Eiweissstoffe u. s. w.) gefällt wurden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Hierbei entstand ein voluminöser, flockiger, gelblicher Niederschlag, der in Chloroform vollständig löslich war.

Zur Entfernung der den Niederschlag stark verfärbenden Stoffe versuchte man die Behandlung der Lösungen mit Spodium, jedoch ohne besonderen Erfolg und mit grossem Verluste an Alkaloïd, das durch das Spodium in grossen Mengen zurückgehalten wurde.

Hierauf wurde der Farbstoff durch mehrmaliges Ausschütteln mit durch Weinsäure angesäuertem Wasser, Fällen des Alkaloïds durch kohlensaures Natron und Ausschütteln mit Chloroform, endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol entfernt.

Da diese Methode etwas lang ist, versuchte man eine andere, die sich zur Erzeugung grösserer Quantitäten besser eignet.

Die zerstoßenen Zwiebeln wurden mit Kalk zerrieben und das Gemenge am Wasserbade vollständig ausgetrocknet; hierauf mit heissem Chloroform wiederholt ausgezogen. Die Lösungen wurden mit durch Weinsäure angesäuertem Wasser durchgeschüttelt, das Alkaloïd aus den concentrirten Lösungen mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag mittelst Wasserluftpumpe von der Flüssigkeit befreit und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren erhält man ein vollständig farbloses Präparat.

Die Ausbeute beträgt 0.08—0.12 pCt.

Das Alkaloïd krystallisirt in kurzen, farblosen Nadeln, ist in Wasser nur sehr wenig löslich, in Alkohol, besonders im heissen, löslich, weniger in Aether, Benzol, Petroläther und Amylalkohol, sehr leicht löslich in Chloroform. Die Lösungen schmecken bitter.

Bei 240° wird es gelb, bei 248° braun und bei 254° schmilzt es vollkommen.

Die Elementaranalysen (mittelst Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd durchgeführt) ergaben:

	Gefunden					Theorie
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_{35}H_{60}NO_4$
C	74.5	75.3	75.6	—	—	75.28 pCt.
H	10.8	11.11	11.14	—	—	10.75 »
N	—	—	—	2.6	2.3	2.50 »
O	—	—	—	—	—	11.47 »
						100.00 pCt.

Nach diesen Resultaten gebührt dem Alkaloid die Formel $C_{35}H_{60}NO_4$ und ist es nach der Zusammensetzung sowie auch nach den weiter unten angeführten Reactionen ein neues Alkaloid.

Nach dem Namen der Pflanze *Frittilaria imperialis* wäre die Benennung »Imperialin« angezeigt.

Das Imperialin dreht die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes nach links. Eine Lösung in Chloroform, die in 100 g (mit allen Correcturen berechnet) 5.262 g der activen Substanz enthält, dreht in einer 200 mm langen Röhre des Lippich'schen Apparates bei Natriumlicht um $\alpha = -5.45^\circ$, woraus für $[\alpha]_D = -35.40^\circ$ resultirt.

Wird das Imperialin in einer alkoholischen Lösung von Salzsäure aufgelöst und stehen gelassen, so krystallisiren grosse, harte, milchige Krystalle aus, die nach der Analyse $C_{35}H_{60}NO_4HCl$ sind.

	Gefunden		Theorie
	I.	II.	
Cl	6.4	6.4	5.97 pCt.

Das Chlorhydrat ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und schmeckt sehr bitter.

Bei Zusatz von Aether zu einem Gemenge alkoholischer Lösungen vom Chlorhydrat des Imperialins und Platin- oder Goldchlorid entstehen gelbe ölige Tropfen, die beim Auswaschen mit Aether auf kurze Zeit erstarren, bald aber wieder schmierig werden. Werden diese schmierigen Massen in mit Salzsäure angesäuertem heissen Wasser gelöst und dann stehen gelassen, so scheidet sich ein gelbrothes Platinsalz oder gelbes Goldsalz aus, die bei der Analyse folgende Zahlen ergaben:

	Gefunden	Berechnet für $2 C_{35}H_{60}NO_4HCl + PtCl_4$
Pt	12.56	12.95 pCt.
	Gefunden	Berechnet für $C_{35}H_{60}NO_4HCl + AuCl_3$
Au	21.51	21.85 pCt.

Das Sulfat ist sehr hygroskopisch und konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Das Oxalat krystallisirt nur aus sehr concentrirten Lösungen.

Die Lösungen der Salze geben mit den Reagentien für Alkaloide folgende Niederschläge:

Mit einer Tanninlösung einen gelbgrauen, flockigen Niederschlag; mit Jodjodkaliumlösung einen amorphen, dunkelgelben; mit Kaliumquecksilberjodid einen flockigen, rothgelben; mit Kaliumwismuthjodid einen orangerothern; mit Kaliumkadmiumjodid einen weissen, flockigen; mit Kaliumbichromat einen gelben, krystallinischen; mit Pikrinsäure einen gelben, flockigen Niederschlag.

Charakteristische Reactionen.

Mit concentrirter Schwefelsäure färbt sich das Imperialin schwach gelb. Mit Zucker verrieben und mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, färbt es sich zuerst gelbgrün, dann blassbraun, fleischfarben, kirschroth und nach längerem Stehen schmutzig dunkelviolet.

Mit Fröhde's Reagens färbt es sich schwach grüngelb. Mit Mandelin's Reagens olivengrün, dann rothbraun, — endlich dunkelbraun.

Mit Schwefelsäure zerrieben färbt es sich nach Zusatz eines Stückchens Salpeter oder chloresäuren Kalis orange gelb, wenn früher erwärmt wurde, dunkelrothgelb.

Mit Salpetersäure erwärmt wird es gelb.

Mit Salzsäure entsteht eine starke Fluorescenz, beim Erwärmen eine braungrüne Färbung, die nach längerer Zeit in eine braunrothe übergeht. — Beim Erhitzen des Imperialins mit Salzsäure in verschlossenen Röhren wurde kein Druck wahrgenommen, es ist also die Abwesenheit der leicht abtrennbaren Methylgruppe erwiesen.

An den weiteren Versuchen betreffs der Zersetzungen des Imperialins mit anderen Substanzen wird gearbeitet, und wird über diese das nächstemal, zugleich mit den Resultaten der Analysen anderer — in der Zwiebel vorkommender Stoffe, wie Stärke, Harz, ätherisches Oel, Säuren u. s. w. — berichtet werden.

Die physiologische Wirkung des Imperialins äussert sich — soweit durch vorgenommene Versuche bewiesen wurde — am Herzen.

Zum Schlusse sage ich dem Hrn. Docenten Dr. Rayman für das freundliche Entgegenkommen und für die Unterstützung, die er mir während meines Aufenthaltes in seinem Laboratorium gewährt hat, meinen aufrichtigen Dank.

603. Ed. Hjelt und V. O. Siven: Ueber symmetrisches Dibromaceton.

(Eingegangen am 25. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bei einer synthetischen Arbeit bedurften wir nicht unbedeutender Mengen von symmetrischem Dibromaceton. Da dieses Aceton noch wenig bekannt ist, theilen wir einige Beobachtungen über dasselbe mit. Wir haben es durch Oxydation des α -Dibromhydrins, nach O. Aschan's¹⁾ Methode dargestellt, erhalten²⁾. Auf 50 g Dibromhydrin werden 25 g Kaliumbichromat, 40 g Schwefelsäure und 40 g Wasser angewandt. Ein Theil des Hydrins blieb immer unverändert zurück; die Ausbeute des Acetons betrug bei jeder Operation 20—25 pCt. des angewandten Hydrins. Das erhaltene rohe Oel wurde mit Natriumbisulfit umgeschüttelt, unverändertes Hydrin mit Aether entfernt, die Lösung mit Schwefelsäure erwärmt und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Bei gewöhnlichem Luftdruck lässt sich das Aceton nicht destilliren. Beim verminderten Drucke (38—65 mm) dagegen findet nur ganz geringe Zersetzung statt.

Das Aceton wurde als ein fast farbloses Oel erhalten, das wir nicht zum Erstarren bringen konnten. Völcker³⁾ — der einzige, der diese Verbindung früher dargestellt hat (aus Dijodaceton und Bromsilber, sowie Dichloraceton und Bromkalium), — giebt an, dass es fest wird und bei 24° schmilzt. Wir können diese einander widersprechenden Beobachtungen nicht erklären, wenn wir nicht annehmen wollen, dass unserer Substanz eine geringe Menge eines fremden Körpers beigemischt war. — Eine Brombestimmung gab:

	Gefunden	Berechnet
Br	73.84	74.07 pCt.

Das specifische Gewicht des einmal destillirten schwach gefärbten Productes haben wir bei 18° gleich 2.167 gefunden.

Das Aceton besitzt einen scharfen Geruch, seine Dämpfe reizen die Schleimhäute stark. Es ist löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Für die Bisulfitverbindung, welche perlmutterglänzende Tafeln bildet, wurde die Zusammensetzung $C_3H_4OBr_2 \cdot NaHSO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ gefunden:

	Gefunden		Berechnet
Na	6.3	6.3	6.7 pCt.
Br	46.4	—	47.3 »

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2890.

²⁾ Vergl. Markownikoff, Ann. Chem. Pharm. 208, 163, u. Aschan l. c.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 192, 96.

Eine sichere Wasserbestimmung konnte nicht gemacht werden, weil die Krystalle neben Wasser auch Aceton verlieren. In 12 Stunden verlor eine in den Exsiccator gestellte Probe 8.8 pCt. an Gewicht (für $1\frac{1}{2}$ Wasser wird 7.78 berechnet). An der Luft verwittern die Krystalle nach und nach. Auch die Bisulfitverbindungen des symmetrischen und unsymmetrischen Dichloracetons krystallisiren mit Wasser, erstere mit $2\frac{1}{2}$, letztere mit $\frac{1}{2}$ Mol.

Prof. Wick hat die Bisulfitverbindung krystallographisch untersucht und theilt hierüber Folgendes mit:

»Tafelförmige Krystalle: $oP \cdot \infty P \cdot P \infty (c \cdot ab \cdot ac)$.

Winkel (approximativ): $ab : \bar{a}b = 79^\circ$

$ac : \bar{a}c = 32' 40''$

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.824 : 1 : 2.69$.

Von den optischen Elasticitätsrichtungen auf c-Plan geht die grössere parallel mit b-, die kleinere mit a-Axe.

Wird trockenes Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Acetons geleitet, so entsteht ein Additionsproduct, $C_3H_4OBr_2, NH_3$, das aber sehr unbeständig ist. Mit alkoholischem Ammoniak und mit Phenylhydrazin reagirt das Aceton heftig. Hydroxylamin bildet ein in feinen Nadeln krystallisirendes Oxim.

Wenn das Aceton mit alkalischen Mitteln behandelt wird, entstehen stark reducirende Lösungen. In Baryumhydrat z. B. löst sich das Aceton schon bei gewöhnlicher Temperatur klar auf. Nach Entfernen des Baryums reducirt die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung in der Wärme. Wenn das Aceton selbst mit der alkalischen Kupferoxydlösung erwärmt wird, tritt natürlich auch Reduction ein. In verdünnter Kaliumcarbonatlösung löst sich das Aceton beim Erwärmen langsam auf unter schwacher Braunfärbung. Aus dieser stark reducirenden Lösung erhält man durch Abdampfen und Ausziehen mit Alkohol einen Syrup, welcher schwachen Caramelgeruch besitzt, aber nicht süß schmeckt.

Bei diesen Reactionen entsteht ohne Zweifel das Dioxyaceton (oder dessen Umwandlungsproducte), also einer der stark reducirenden Körper, welche E. Fischer unter den Oxydationsproducten des Glycerins aufgefunden hat.

Helsingfors. Universitäts-Laboratorium.

604. **Georg Baumert: Zur Frage des normalen Vorkommens der Borsäure im Weine.**

[Aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Halle.]

(Eingegangen am 26. November.)

Vor drei Jahren habe ich gelegentlich einer Untersuchung¹⁾ californischer Originalweine, die sämtlich borsäurehaltig befunden wurden, bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, dass die Borsäure vom Weinstocke dem californischen Boden entnommen und mithin ein normaler Bestandtheil jener Weine sein könne.

Ich hätte mich noch bestimmter in diesem Sinne ausgesprochen wenn mir der Nachweis der Borsäure in einer Probe californischer Weinlandserde gelungen wäre und wenn nicht de Fremery²⁾ zwei aus zuverlässiger Quelle stammende californische Weine mit negativem Resultate auf die in Rede stehende Substanz geprüft hätte.

Mein unter diesen Umständen wohl gerechtfertigter Verdacht, es möchten die von mir untersuchten californischen Weine zum Zwecke besserer Haltbarkeit — und zwar unnöthiger Weise, wie ich hinzufügte — einen Zusatz von Borsäure erhalten haben, ist in den Kreisen der californischen Weinproduzenten einer begrifflichen Entrüstung begegnet, hat aber auch weitere Nachforschungen veranlasst, auf Grund deren Professor Rising in San Francisco die Borsäure unlängst für einen charakteristischen Bestandtheil der californischen Weine erklärte³⁾.

Seit drei Jahren habe ich nun jeden Wein, den ich untersuchte, auch auf Borsäure geprüft und diese ausnahmslos vorgefunden, mochte der Wein ein deutscher, französischer oder spanischer sein. Wollte ich nicht annehmen, dass mir der Zufall immer nur mit Borsäure conservirte Weine in die Hände gespielt habe, so musste ich aus meinen Beobachtungen auf eine ganz allgemeine Anwendung der Borsäure als Weinconservierungsmittel schliessen.

Nachdem ich vor mehr denn Jahresfrist meine Aufmerksamkeit, soweit es die Verhältnisse gestatten, den sächsisch-thüringischen Weinen zugewendet hatte, constatirte ich die Borsäure, deren Vorkommen in

¹⁾ Nobbe's landwirthschaftliche Versuchsstationen 33, 39—88.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 426—427.

³⁾ Report of the sixth annual state viticultural convention, held at Pioneer Hall, San Francisco, March 7, 8, 9, 10, 1888, under the auspices of the board of state viticultural commissioners of California. Sacramento 1888. — Dieses Citat, sowie verschiedene private Mittheilungen verdanke ich Hrn. Dr. Heyer hier.

den genannten Weinen mir bereits bekannt¹⁾ war, auch in Freyburger und Naumburger Mosten vom Herbste vorigen Jahres.

Im Mai d. J. erklärte P. Soltsien²⁾ in einer Mittheilung über »das Vorhandensein von Borsäure in der Weinasche und mögliche Bedeutung der Borsäure für den Weinbau«, er halte auf Grund eigener und fremder Beobachtungen die Möglichkeit, dass die Borsäure »ein nicht ungewöhnlicher, naturgemässer Bestandtheil« der Weinasche sei, nicht für ausgeschlossen.

Um der Herkunft der Borsäure in den sächsisch-thüringischen Weinen weiter nachzuforschen, habe ich seit Juli d. J., mit Halle selbst beginnend und von hier immer weiter in die Umgegend fortschreitend, von einzelnen Weinstöcken erst Blätter und Ranken bezw. Rebholz, später Weinbeeren und Traubensiele auf Borsäure geprüft, immer mit positivem Resultate. Die Aschenmengen, auf welche die in der Weinanalyse vereinbarte Prüfungsmethode auf Borsäure, die Curcumareaction, angewendet wurde, bewegten sich in den Grenzen von 0.2—0.4 g. Ich habe diese Beobachtungen bisher nicht veröffentlicht, weil ich sie noch möglichst vervollständigen und in einer demnächst erscheinenden Mittheilung über sächsisch-thüringische Weine verwerthen wollte.

Ende September wurde mir von geschätzter industrieller Seite M. Ripper's Mittheilung³⁾ aus dem Schmitt'schen Laboratorium zu Wiesbaden zugesandt, nach welcher die Borsäure überhaupt ein normaler Weinbestandtheil ist, denn Ripper hat sie nicht nur in etwa 1000 verschiedenen, deutschen und ausländischen Weinen, sondern auch in verschiedenen Theilen verschiedenster Rebstöcke nachgewiesen. Auch gelang es ihm, das Bor als Borfluorkalium aus 2 L eines Riesling zu isoliren.

Um die Borsäure mittelst Curcumapapieres in der Weinasche sicher und mit Ausschluss von Täuschungen nachzuweisen, hat Ripper sowohl, wie Soltsien Vorsichtsmaassregeln empfohlen, die nach meinen Erfahrungen indessen wohl nur selten nothwendig sein werden.

Dieselbe Firma, der ich die Kenntniss von der Ripper'schen Arbeit verdanke, sandte mir später auf meine Bitte eine Anzahl Proben von Blättern und Rebholz verschiedener Weinsorten aus der Freyburger Gegend; auch bei diesen Versuchsreihen ist die Borsäure ausnahmslos und mit zweifelloser Sicherheit nachgewiesen worden.

¹⁾ Zeitschrift für Naturwissenschaften 1887: Bericht über die Sitzung des naturwissenschaftlichen Vereins für Sachsen und Thüringen am 21. Juli 1887.

²⁾ Pharmaceutische Zeitung 33, No. 42, S. 312.

³⁾ Weinbau und Weinhandel; Organ des deutschen Weinbauvereins. No. 36. 1888.

Unabhängig von Ripper's und von meinen Versuchen hat kürzlich Soltsien¹⁾ die gleichen Beobachtungen an sächsischen Rebstöcken gemacht und die Borsäure auch in dem sogen. wilden Weine (*Ampelopsis quinquefolia*) vorgefunden.

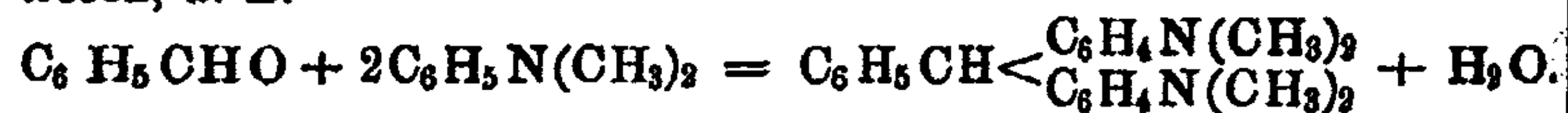
Die Bedeutung der vorstehend angeführten Thatsachen für die Weinindustrie und den Weinhandel ergibt sich von selbst, wenn man berücksichtigt, dass nach den gegenwärtigen Normen für die Beurtheilung des Weines die Borsäure zu denjenigen Bestandtheilen gehört, welche Naturweinen nicht eigen sind.

Ich schliesse diese Mittheilung mit der Versicherung, dass es mir durchaus fern liegt, den Herren M. Ripper und P. Soltsien ihre Prioritätsrechte schmälern zu wollen, ich beabsichtige nur, die von den genannten Fachgenossen bereits veröffentlichten Thatsachen durch etwa gleichzeitig, aber unabhängig von Jenen gemachte Beobachtungen zu bestätigen.

605. K. Albrecht: Ueber eine neue Bildungsweise von Derivaten des Benzhydrols.

(Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die aromatischen Amine vereinigen sich mit den aromatischen Aldehyden bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, Schwefelsäure oder Oxalsäure) zu Ammoniakabkömmlingen des Triphenylmethans, indem zwei Moleküle desamins mit einem Molekül des Aldehyds unter Abspaltung von einem Molekül Wasser zusammentreten, z. B.



Behandelt man dagegen das Gemenge von Aldehyd und dem Aminkörper mit einem Ueberschuss von Mineralsäure in der Wärme, so vereinigen sich dieselben zu gleichen Molekülen unter Bildung von Amidoderivaten des Benzhydrols:



Die einzige bisher bekannte Bildungsweise von Derivaten des Benzhydrols beruht auf der Reduction der entsprechenden Ketone. Von den Amidobenzhydrolen ist nur das Tetramethyldiamidobenzhydrol²⁾ näher beschrieben worden.

¹⁾ Pharmaceutische Zeitung 88, No. 90.

²⁾ Michler und Dupertius, diese Berichte IX, 1900. D. P. 27032, vergl. Friedländer, Fortschr. d. Theerfarbenfabrication, S. 76.

Dimethylamidobenzhydrol, $C_6H_5CH(OH)C_6H_4N(CH_3)_2$.

Das Dimethylamidobenzhydrol habe ich sowohl durch Vereinigung von Benzaldehyd und Dimethylanilin als auch durch Reduction des Dimethylamidobenzophenons dargestellt. Letzteres gewinnt man leicht nach der von Doebner¹⁾ angegebenen Methode durch Spaltung des Malachitgrüns mit Salzsäure. Zur Ueberführung in das Hydrol behandelt man das in Alkohol gelöste Keton mit der zehnfachen Menge Natriumamalgam (3 pCt.) zuerst in der Kälte, dann einige Zeit auf dem Wasserbade. Aus der filtrirten Lösung wird das Hydrol mit Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so feine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 69 — 70°.

Analyse:

	Berechnet für $C_6H_5CH(OH)C_6H_4N(CH_3)_2$	Gefunden
C	79.30	78.87 pCt.
H	7.49	7.78 »
N	6.17	6.74 »

Das Dimethylamidobenzhydrol ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas schwerer löslich in Ligroin. Oxydationsmittel, z. B. Chloranil bewirken in der Lösung des Hydrols keine Färbung. Mit Säuren bildet es in der Kälte farblose Lösungen, welche beim Erwärmen gelb werden. Durch Erwärmen mit Dimethylanilin und Chlorzink wird das Hydrol glatt in Leukomalachitgrün übergeführt.

Aus Benzaldehyd und Dimethylanilin gewinnt man das Dimethylamidobenzhydrol in folgender Weise:

Gleiche Moleküle Benzaldehyd und Dimethylanilin werden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit der zwanzigfachen Menge concentrirter Salzsäure 50 Stunden lang im kochenden Wasserbade digerirt. Häufiges Umschütteln beschleunigt die Einwirkung. Der Benzaldehyd löst sich allmählich auf, indem die Flüssigkeit sich deutlich gelb färbt. Nach beendigtem Erhitzen wird mit Wasser verdünnt, neutralisirt und die unangegriffenen Materialien im Wasserdampfstrom abdestillirt. Das rückständige, zähflüssige Product besteht aus einem Gemenge von Leukomalachitgrün und Dimethylamidobenzhydrol. Die Masse wird mit wenig Alkohol aufgenommen, worauf dieselbe nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2225. Es ist vortheilhaft, auch hier die von Wichelhaus (diese Berichte XIX, 108) zur Zerlegung des Methylvioletts und Fuchsin vorgeschlagene Methode, Kochen des Farbstoffs mit Salzsäure im offenen Gefäß, anzuwenden. Nach ca. 80 stündigem Kochen erhält man 70 pCt. der theoretischen Ausbeute an Keton, welches nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol völlig rein ist.

abgepresst und zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisirt, bis eine Probe der Krystalle, mit Chloranil in alkoholischer Lösung erwärmt, keine Grünfärbung mehr zeigt. Der so gewonnene Körper schmilzt bei 69—70° und zeigt in seinen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem aus Dimethylamidobenzophenon dargestellten Dimethylamidobenzhydrol.

	Berechnet	Gefunden
N	6.17	6.11 pCt.

p-Nitrodimethylamidobenzhydrol,
 $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Bei weitem glatter erfolgt die Synthese des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols aus *p*-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin. Unter Einhaltung geeigneter Bedingungen wird dieses Hydrol ohne Beimengung von Nitroleukomalachitgrün in einer Ausbeute von 80 pCt. der Theorie erhalten.

Man erwärmt 151 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 121 g Dimethylanilin mit 3 kg Salzsäure 40 Stunden lang am Rückflusskühler. Als dann wird verdünnt und etwas unangegriffener *p*-Nitrobenzaldehyd abfiltrirt. Aus dem Filtrat wird das gebildete Hydrol durch Neutralisiren in gelben Flocken gefällt. Man filtrirt und behandelt das nochmals mit Wasser aufgeschlemmte Hydrol zur Entfernung geringen Mengen anhaftenden Dimethylanilins im Wasserdampfstrom. Nach dem Erkalten, wobei das während des Kochens geschmolzene Hydrol krystallinisch erstarrt, wird filtrirt und aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Das reine *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol bildet feine gelbe Nadeln und schmilzt bei 96°.

Analyse:

	Berechnet für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$	Gefunden
C	66.2	66.38 pCt.
H	5.9	5.84 »
N	10.3	10.44 »

Wie das Dimethylamidobenzhydrol ist es in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich, dagegen unlöslich in Wasser und Ligroin. Die Lösungen in Säuren sind in der Kälte farblos, werden aber beim Erwärmen gelb. Die Salze des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols sind sämmtlich sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig.

Löst man das *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol in concentrirter Salzsäure und versetzt die Lösung mit Platinchlorid, so fällt ein in glänzenden platten Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

	Berechnet für $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt	20.39	20.22 pCt.

Durch kochendes Wasser wird dieses Salz unter Abscheidung von Platin zersetzt.

Beim kurzen Erwärmen mit Dimethylanilin und Chlorzink erhält man aus dem *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol glatt das von O. Fischer¹⁾ beschriebene *p*-Nitroleukomalachitgrün vom Schmelzpunkt 176—177°.

Das Hydrol verbindet sich mit Leichtigkeit mit einem Molekül Jodmethyl. Wird es mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung am Rückflusskühler gekocht, so erhält man nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine harte weisse Krystallmasse, welche bei etwa 175° unter Abgabe des Jodmethyls schmilzt und wahrscheinlich das Jodmethylat des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols darstellt.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3\text{J}$		
J	30.68	30.2 pCt.

Alkalische Reductionsmittel führen das *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol in die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindung über. So entsteht namentlich beim Kochen mit Zinkstaub und alkoholischem Kali oder mit Zinnoxidulnatron nach Witt²⁾ eine in schönen rothen Nadeln krystallisierende Azoverbindung (Schmp. 199°). Bei der Reduction des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols in saurer Lösung tritt eine intensive Blaufärbung ein, welche auf die Bildung des unsymm. Dimethyldiamidobenzhydrols zurückzuführen ist.

Unsymm. Dimethyldiamidobenzhydrol,
 $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Man erhält dasselbe aus dem *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol am besten durch vorsichtige Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure und Uebersättigen der Lösung mit Alkali bis zur Wiederauflösung des gefällten Zinkoxyds. Das unsymm. Dimethyldiamidobenzhydrol stellt eine, dem von Michler und Dupertius³⁾ beschriebenen Tetramethyldiamidobenzhydrol sehr ähnliche Verbindung dar und besitzt wie dieses die Eigenschaft, sich in Essigsäure mit blauer Farbe zu lösen. Die reine Verbindung schmilzt bei 165°.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$		
N	11.57	11.71 pCt.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt spaltet die Base unter Aufschäumen Wasser ab. Der Gewichtsverlust entspricht nahezu

¹⁾ Diese Berichte XIV, 2526.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2912.

³⁾ Loc. cit.

1 Molekül Wasser (Ber. 7.4, Gef. 6.6 pCt.). Eine völlige Anstreibung des Wassers scheint erst bei einer Temperatur zu gelingen, bei welcher die Substanz bereits theilweise Zersetzung erleidet. Löst man die geschmolzene Base in Salzsäure und fällt mit Alkali, so erhält man wieder die ursprüngliche Verbindung vom Schmelzpunkt 165°. Die Wasserabspaltung erfolgt hier ohne Zweifel, ähnlich wie bei dem Rosanilin in folgender Weise:



Zum Umkrystallisiren des Dimethyldiamidobenzhydrols benutzt man zweckmässig Benzol; aus diesem Lösungsmittel erhält man den Körper in glänzenden, benzolhaltigen Nadeln, welche bei 142° unter Abgabe des Krystallbenzols schmelzen.

Das Dimethyldiamidobenzhydrol entsteht auch in geringer Menge bei der Reduction des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols mit Zinkstaub und alkoholischem Kali neben der oben erwähnten Azoverbindung und durch Reduction der letzteren mit Zinnchlorür.

Beim Kochen mit Zinkstaub und Salzsäure gehen sowohl das *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol als auch die Amidoverbindung in eine in schönen farblosen Nadeln krystallisirende, bei 93° schmelzende Base über, welche durch Säuren nicht mehr, wohl aber durch Chloranil oder Bleisuperoxyd blauviolett gefärbt wird, also jedenfalls als das unsymmetrische Dimethyldiamidodiphenylmethan, $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$, zu betrachten ist.

Ebenso leicht wie das *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol kann das Dimethyldiamidobenzhydrol mit aromatischen Basen zu »Leukobasen« condensirt werden. So entsteht z. B. aus demselben bei der Condensation mit Dimethylanilin Tetramethylparaleukanilin¹⁾. Aus dem Nitrohydrol werden allgemein Leukobasen mehr oder weniger grüner Farbstoffe erhalten, aus dem Amidohydrol solche, deren zugehörige Carbinole in ihrer Nuance zwischen rothviolett und blau variiren.

Bei der Condensation des *p*-Nitrobenzaldehyds mit Dimethylanilin zu *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol ergab die Verwendung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure das günstigste Resultat. Überschüssige concentrirte Schwefelsäure bewirkt nur die Bildung kleiner Mengen von Tetramethylbenzidin²⁾. Phosphorsäure, saure Salze z. B. Natriumbisulfat sind ebensowenig geeignet wie organische Säuren z. B. Essigsäure oder Oxalsäure; in diesen Fällen wird wenig oder gar kein Hydrol gebildet. Verwendet man Mischungen von

¹⁾ O. Fischer, diese Berichte XIV, 2527.

²⁾ Michler, Pattinson, diese Berichte XIV, 2162.

Schwefelsäure oder Salzsäure mit Alkohol, so erhält man statt des Hydrols gleich den Aethyläther desselben. Die Hydrolbildung findet nur statt, wenn ein Ueberschuss von Salz- oder Schwefelsäure verwendet wird. Herabminderung oder zu starke Verdünnung der Säure giebt zur Bildung von Nitroleukomalachitgrün Veranlassung. So genügen z. B. 7 Moleküle Salzsäure auf 1 Molekül Aldehyd und 1 Molekül Dimethylanilin um die Bildung des Hydrols herbeizuführen; doch ist es zur Erzielung reiner Producte zweckmässig, einen grösseren Ueberschuss zu wählen. Ohne Einfluss auf den Verlauf des Processes ist das Verhältniss, in welchem man *p*-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin anwendet. Bei Anwesenheit von 2 Molekülen Dimethylanilin auf 1 Molekül *p*-Nitrobenzaldehyd wird genau die Hälfte des angewandten Dimethylanilins unverändert wiedergewonnen.

Die Hydrolbasen sind die directen Einwirkungsproducte der Aldehyde auf die Aminbasen und verdanken ihre Entstehung nicht etwa einer Spaltung zuerst gebildeter Triphenylmethanderivate, denn diese bleiben, wie ich mich durch besondere Versuche (am Leukomalachitgrün und *p*-Nitroleukomalachitgrün) überzeugt habe, beim Behandeln mit Säuren unter den bei den Hydrolcondensationen eingehaltenen Bedingungen völlig unverändert.

Was den Geltungsbereich der Synthese von Hydrolbasen aus Aldehyden und Aminen anbetrifft, so bin ich bis jetzt zu folgenden Resultaten gelangt.

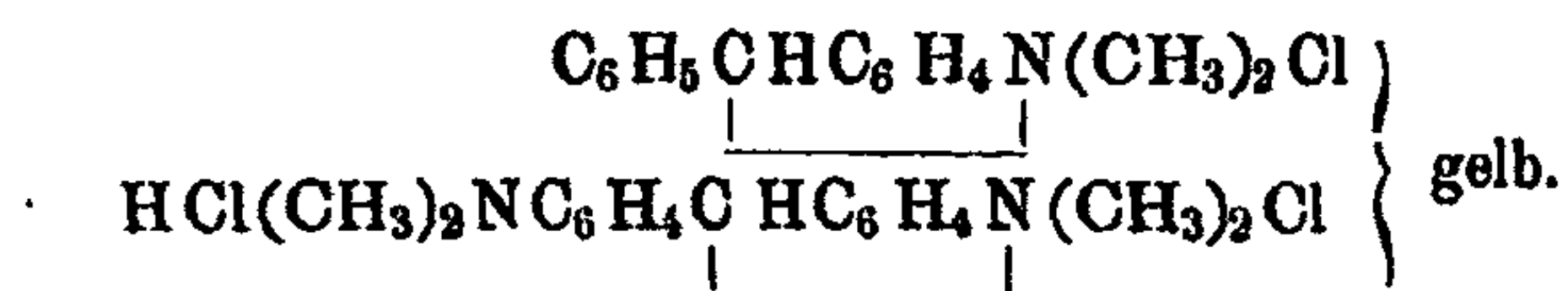
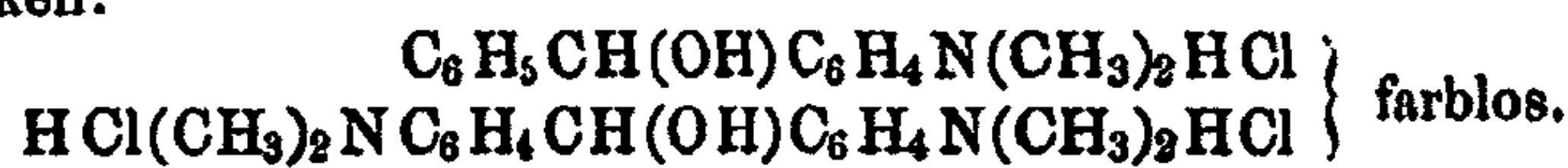
Aus Dimethyl-, Diäthyl-, Monomethyl-, Monoäthylanilin einerseits und *p*-Nitrobenzaldehyd und *m*-Nitrobenzaldehyd andererseits konnten ohne Schwierigkeit die entsprechenden Hydrolbasen erhalten werden. Dieselben sind sämmtlich dem oben beschriebenen *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrol sehr ähnlich. Die Schmelzpunkte der Aethylverbindungen sind durchweg niedriger als die der entsprechenden Methylverbindungen; die dialkylirten Hydrole schmelzen niedriger als die monoalkylirten, die *p*-Nitroverbindungen höher als die isomeren *m*-Nitroverbindungen. Auch Anilin verbindet sich, jedoch schwieriger als die secundären und tertiären Basen mit *p*-Nitrobenzaldehyd zu *p*-Nitroamidobenzhydrol.

Aus parasubstituirten Basen, z. B. *p*-Nitrodimethylanilin, Tetramethylbenzidin konnten keine Hydrole erhalten werden. Aus der Ueberführung der oben näher beschriebenen Hydrolbasen, des Dimethylamidobenzhydrols und des *p*-Nitrodimethylamidobenzhydrols, in Leukomalachitgrün bzw. *p*-Nitroleukomalachitgrün folgt, dass in den genannten Hydrolen der Eingriff des Kohlenstoffs in der Parastellung zum Stickstoff erfolgt.

Charakteristisch für die Hydrolbasen sind die Färbungen, welche sie mit Säuren liefern. Die einfach amidirten Hydrole lösen sich in

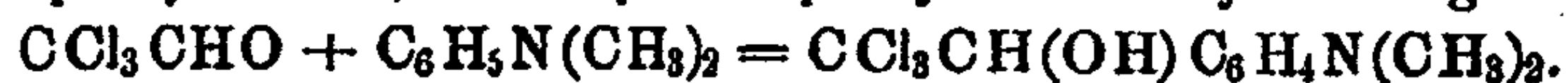
Mineralsäuren und in verdünnter Essigsäure in der Kälte zu farblosen oder nur sehr schwach gefärbten Lösungen. Ueberschüssigen concentrirten Mineralsäuren gegenüber verhalten sich die zweifach amidirten Hydrole (von welchen ich das Tetramethyldiamidobenzhydrol und das Dimethyldiamidobenzhydrol untersucht habe) ebenso.

Dagegen sind die Lösungen derselben in Essigsäure besonders beim Erwärmen tief blau. Mit Mineralsäuren erhält man die blaue Färbung nur entweder bei Zusatz einer unzureichenden Menge von Säure zu der Hydrolbase oder beim Erwärmen verdünnter Lösungen, welche nur schwach sauer sind. Die Färbungen, welche die Lösungen der Hydrole in Säuren annehmen, sind ohne Zweifel auf die Bildung von Salzen zurückzuführen, welche, analog den gefärbten Salzen der Triphenylcarbinole, ihre Entstehung einer Abspaltung von Wasser verdanken:

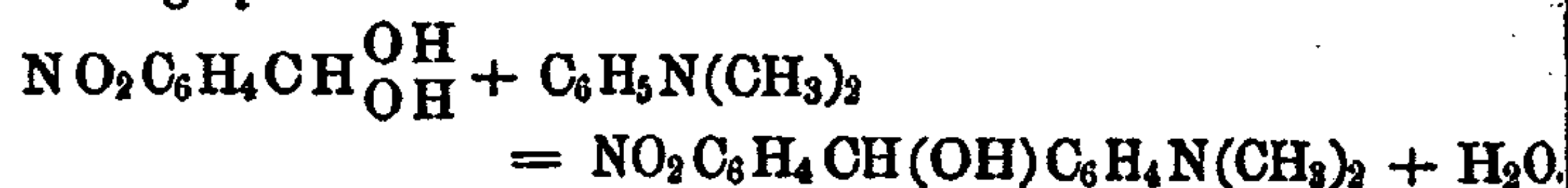


Die von Michler und Dupertius¹⁾ angeführte Beobachtung, dass sich das Tetramethyldiamidobenzhydrol in Alkohol mit blauer Farbe löse, habe ich nicht bestätigt gefunden. Alle neutralen Lösungsmittel lösen dasselbe farblos, so dass die Annahme einer tautomeren Form für das Hydrol nach V. Meyer²⁾ nicht nothwendig erscheint.

Dass unter gewissen Versuchsbedingungen ein Molekül eines Aldehyds der Fettreihe mit einem Molekül Dimethylanilin zusammentritt, wurde von Boessneck³⁾ am Chloralhydrat beobachtet. Bei der Condensation mit Chlorzink in der Kälte wird statt des substituirten Pentaphenyläthans⁴⁾, Dimethylamidophenyltrichloräthylalkohol gebildet:



Wahrscheinlich findet sowohl hier als auch bei den Hydrolcondensationen nicht eine einfache Anlagerung des Aldehyds statt, sondern es tritt das Hydrat des Aldehyds in Reaction, indem ein Molekül Wasser abgespalten wird.



¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Diese Berichte XX, 1733.

³⁾ Diese Berichte XVIII, 1516; XIX, 365; XX, 3193.

⁴⁾ O. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 206, 119.

Obwohl Hydrate der aromatischen Aldehyde noch nicht isolirt sind, so ist die Existenz derselben doch durch die aus ihnen darstellbaren ätherartigen Verbindungen angedeutet.

Die im Vorstehenden geschilderte Synthese von Hydrolbasen bildet den Gegenstand eines Patentes der Firma Kalle & Co.

Biebrich a. Rh., im November 1888.

606. Samuel C. Hooker: Ueber einige ähnliche Reactionen des Carbazols und Pyrrols.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Im folgenden mache ich auf einige Punkte aufmerksam, welche eine überraschende Aehnlichkeit zwischen dem Carbazol und Pyrrol zeigen, und die bis jetzt noch nicht bemerkt worden sind.

1. Carbazol wie Pyrrol giebt die Fichtenspahnreaction.

2. Carbazol wie Pyrrol¹⁾ liefern eine dunkelblaue Verbindung mit Isatin und Schwefelsäure.

3. Carbazol und Pyrrol²⁾ geben beide zwei verschiedene Substanzen mit Benzochinon: die eine ist eine in Aether leicht lösliche, violet-rothe Verbindung; die andere ein grüner, in Aether unlöslicher Körper.

4. Pyrrol giebt gleich dem Carbazol³⁾ eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung mit Pikrinsäure.

1. Sowohl synthetisch⁴⁾ aus Thiodiphenylamin⁵⁾ erhaltenes als auch das von Kahlbaum bezogene sorgfältig gereinigte Carbazol giebt die Fichtenspahnreaction. Der Versuch wird am besten in der Weise angestellt, dass man den Holzspahn in eine heisse alkoholische Carbazollösung taucht und ihn dann der Einwirkung gasförmiger Salzsäure aussetzt, indem man ihn in den Hals einer Flasche hält, welche eine concentrirte Salzsäurelösung enthält.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2974.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1035.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 343.

⁴⁾ Ich bin Hrn. Dr. A. Goske für das synthetische Carbazol, mit welchem dieser Versuch ausgeführt wurde, verpflichtet.

⁵⁾ Diese Berichte XX, 232.

Da man das Carbazol als ein Derivat des Indols betrachten kann, in welchem die beiden Kohlenstoffatome des Indolringes mit der Gruppe C_4H_4 verbunden sind, so scheint diese Beobachtung einer Schlussfolgerung direct zu widersprechen, welche Emil Fischer im Verlauf seines Studiums der Indolderivate zieht. »Die Fichtenholzreaction,« sagt er, »tritt nicht mehr ein, wenn die beiden Kohlenstoffatome des Indolringes mit Alkylen oder nur eines derselben mit Carboxyl verbunden ist.¹⁾

2. Fügt man zu Carbazol und Isatin concentrirte Schwefelsäure, so entsteht beim Auflösen der Substanzen eine intensiv blaue Färbung. Diese Reaction ist ausserordentlich charakteristisch und kann als genauer Nachweis zur Erkennung von Carbazol benutzt werden. Wasser fällt eine indigoblaue Substanz, deren Farbe sehr schnell heller wird. Um diese Veränderung zu vermeiden, habe ich Versuche angestellt, die blaue Verbindung durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln zu extrahiren. Da sich diese Versuche als erfolglos erwiesen, wurde das weitere Studium der Verbindung aufgegeben.

Obgleich der oben geschilderte Vorgang sehr der Indopheninreaction gleicht und bei Anwendung von Pyrrol scheinbar analog verläuft, so bin ich doch geneigt zu glauben, dass diese Aehnlichkeit nur eine scheinbare und nicht eine thatsächliche ist. Diphenylamin giebt unter denselben Umständen keine Reaction mit Isatin.

3. Wenn man eine geringe Quantität Schwefelsäure, welche mit ein oder zwei Volumen Essigsäure verdünnt ist, zu einer essigsauren Lösung von Carbazol und Benzochinon fügt, so entsteht eine intensiv carminrothe Lösung, aus welcher Wasser eine roth oder roth-violet färbende, in Aether, Chloroform und Alkohol lösliche Substanz fällt. Diese Verbindung ist offenbar ähnlich der färbenden Substanz, welche V. Meyer und O. Stadler²⁾ bei der Einwirkung von Benzochinon auf eine wässerige neutrale Lösung von Pyrrol erhielten; und da Diphenylamin unter denselben Bedingungen eine ähnliche Verbindung giebt wie Carbazol, so bin ich geneigt, diese Substanzen als zu der Gruppe von Farbstoffen gehörig anzusehen, welche P. Greiff³⁾ durch Erhitzen von Chloranil oder Chinon mit Methyl-diphenylamin und anderen Aminen mit oder ohne Zusatz von Zinkchlorid erhielt.

Es ist bekannt, dass beim Zusatz von oxydirenden Agentien zu einer Lösung von Carbazol in Schwefelsäure eine intensiv grüne Lösung entsteht, aus welcher Wasser eine grüne in Aether unlösliche

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1570.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1035.

³⁾ Diese Berichte XII, 1610.

Substanz fällt. Benzochinon verhält sich wie andere Oxydationsmittel, und es bildet sich dieselbe Verbindung.

V. Meyer und O. Stadler¹⁾ haben gezeigt, dass in ähnlicher Weise Benzochinon zu einer verdünnten schwefelsauren Lösung von Pyrrol gesetzt eine grüne Verbindung entstehen lässt, welche jedoch von den genannten Autoren nicht als einfaches Oxydationsproduct des Pyrrols angesehen wurde trotz der Thatsache, dass sich bei der Reaction beträchtliche Mengen von Hydrochinon bildeten. Meine Versuche zeigen, dass nicht nur Benzochinon sondern oxydirende Substanzen im Allgemeinen, wenn man sie in sehr geringer Menge zu einer verdünnten schwefelsauren Lösung von Pyrrol setzt, eine grüne Substanz erzeugen, welche sich in Berührung mit stärker oxydirenden Agentien rasch weiter verändert und bis jetzt der Beobachtung entgangen ist.²⁾

4. Pyrrol bildet mit Pikrinsäure eine unbeständige Verbindung, welche in langen rothen Nadeln krystallisirt und bei etwa 71° schmilzt. Carbazol und Indol bilden, wie bekannt, ähnliche, aber stabilere Verbindungen.

Da die basischen Eigenschaften des Pyrrols sehr schwach sind und keine gut definirten Salze desselben mit Säuren erhalten worden sind, so muss man die oben beschriebenen Verbindungen als Analoga der Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe auffassen. Die Beziehung des Pyrrols zum Benzol, welche von V. Meyer so oft betont worden ist, wird so wiederum illustriert.

Phenylpyrrol verbindet sich gleichfalls mit Pikrinsäure. Diese Verbindungen sollen weiter studirt werden.

Die in dieser Abhandlung erwähnten Beziehungen werden in dem American Chemical Journal ausführlicher beschrieben und discutirt werden.

Philadelphia, U. S. A.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1035.

²⁾ Bei Anwendung von Ferrichlorid wurde die Reaction von Anderson beobachtet. Ann. Chem. Pharm. 105, 354.

607. Samuel C. Hooker: Ueber die Schätzung der Nitrate in natürlichen Wässern.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Schon vor langer Zeit wurde von Gräbe und Glaser ¹⁾ die Beobachtung gemacht, dass auf Zusatz von oxydirenden Agentien in kleiner Quantität zu einer Lösung von Carbazol in concentrirter Schwefelsäure eine intensiv grüne Lösung entsteht; bis jetzt hat jedoch diese Reaction keine practische Verwendung gefunden.

Bei Aufsuchung eines Vorganges, welcher die Schätzung von Nitraten in so geringen Mengen, wie sie in natürlichen Wässern vorkommen, rasch ermöglichen sollte, habe ich diese Eigenschaft des Carbazols benutzt. Ich habe festgestellt, dass unter gewissen Bedingungen ein Wasser, welches nur zwei Millionstel Salpetersäure enthält, mit der Säurelösung eine deutliche Reaction giebt, und dass innerhalb gewisser Grenzen die Intensität der hervorgerufenen Färbung als Maass für die Menge der vorhandenen Salpetersäure gelten kann.

Die Schätzung wird, mit Auslassung der nothwendigen Vorsichtsmaassregeln kurz beschrieben, in folgender Weise ausgeführt. Eine gemessene Quantität des Wassers, 2 ccm oder weniger, je nach den Umständen, wird mit etwa 4 ccm concentrirter Schwefelsäure vermischt und nach dem Abkühlen eine kleine Menge Schwefelsäure, welche Carbazol gelöst enthält, zugesetzt. Die hervorgerufene grüne Färbung wird verglichen mit derjenigen, welche verschiedene Quantitäten einer Lösung von Kaliumnitrat von bestimmtem Gehalt unter genau ähnlichen Bedingungen hervorrufen, bis die Farbe in beiden Fällen gleich ist.

Diese Schätzung lässt sich sehr schnell ausführen, und vorausgesetzt, dass das Wasser mindestens zwei Millionstel Theile Salpetersäure enthält, was sehr oft der Fall ist, ist es nicht nöthig, dasselbe durch Verdampfen zu concentriren.

Die Einzelheiten dieses Vorganges zusammen mit den Vorsichtsmaassregeln, welche man beobachten muss, falls Chloride, Nitrite u. s. w. vorhanden sind, werden an anderer Stelle in einer ausführlicheren Abhandlung beschrieben werden. Dasselbst werden auch die Resultate der Analysen mitgetheilt werden, welche ich zu dem Zweck angestellt habe, die Schärfe der Methode zu prüfen.

Zum Schluss möchte ich die Möglichkeit erwähnen, dass auch andere Verbindungen, wie z. B. Diphenylamin, sich für den beschriebenen Zweck als ebenso geeignet erweisen dürften wie das Carbazol.

Philadelphia, U. S. A., den 10. September 1888.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 347.

808. L. Calderon: Ueber die Bestimmung des Werthes der Grade bei Thermometern mit gebrochener Scala.

(Eingegangen am 11. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Sell.)

Bei den thermochemischen und genauen physikalischen Untersuchungen wendet man Thermometer an, deren Grade in Zwanzigstel oder selbst in Fünfzigstel eingetheilt sind. Derartige Instrumente müssen naturgemäss, um leicht handlich und von mässiger Länge zu sein, eine Scala besitzen, welche nur einige Grade enthält. Die Bestimmung des Werthes der Grade bei solchen Instrumenten kann mithin nur erreicht werden durch Vergleichung mit Normalthermometern, welche verlängerte Scalen enthalten, die von einigen zehntel Grad unter Null bis zu einigen Zehntel über 100° reichen. Diese Normalthermometer können stets controllirt werden vermittelst der beiden fundamentalen Daten, welche den Werth der Grade beim Quecksilberthermometer bestimmen, das ist der Schmelzpunkt des Eises und die Temperatur des Wasserdampfes, welcher im Moment der Beobachtung dem atmosphärischen Luftdruck das Gleichgewicht hält.

Derartige Instrumente bezeichnet man gewöhnlich als geaichte Thermometer und theilt sie, um direct an ihnen Ablesungen vornehmen zu können, in fünftel oder zehntel Grade.

Ogleich die Intervalle zwischen den Theilstrichen oft sehr klein sind, so ist die Länge der Scala doch stets eine sehr grosse, und es wäre unmöglich, dieselbe noch zu vergrössern, ohne gleichzeitig dem Instrument eine Länge zu geben, welche seine Handhabung sehr erschweren würde. Unter dieser Voraussetzung ist es ersichtlich, dass, wenn man den Werth der Grade an einem in zwanzigstel oder fünfzigstel Grade getheilten Thermometer durch Vergleichung mit einem geaichten Thermometer, welches nur zehntel Grade anzeigt, bestimmen will, das zu controllirende Instrument 2- resp. 5mal genauer ist, als die Maasseinheit, und dass dennoch zur Erreichung einer gleichen Richtigkeit der Beobachtungen die Genauigkeit der an einem geaichten Instrument gemachten Ablesungen $\frac{1}{4}$ resp. $\frac{1}{25}$ von derjenigen betragen wird, welche die an Thermometern, die noch $\frac{1}{20}$ resp. $\frac{1}{50}$ Grade angeben, gemachten Beobachtungen liefern.

Betroffen von diesen Ungenauigkeiten und von dem Mangel an Präcision, welche man durch Abschätzung der Theile einer Gradabtheilung erreicht, habe ich eine Methode ersonnen, welche ich zum Studium meiner calorimetrischen Thermometer angewandt habe und die, wie ich glaube, auch in mehreren anderen Fällen anwendbar sein wird.

Das Princip der Methode ist das folgende:

Wenn man die Entfernung zwischen zwei auf einander folgenden Theilstrichen eines Thermometers, zwischen denen sich die Quecksilbersäule gerade befindet, in genügend kleinen Längeneinheiten misst, und wenn man in gleicher Weise die Entfernung zwischen dem unteren Theilstrich und dem Ende der Quecksilbersäule bestimmt, so drückt der Quotient, welchen man bei der Division der zweiten Zahl durch die erste erhält, den Theilpunkt des Intervalles aus, an welchem sich die Quecksilbersäule befindet.

Wenn a die Entfernung zwischen den Theilstrichen n_1 und n_2 des Thermometers bedeutet, zwischen denen die Quecksilbersäule steht, wenn ferner p die Entfernung von dem Theilstrich n_1 bis zum Ende der Quecksilbersäule, $q = a - p$ die Entfernung vom Ende der Quecksilbersäule bis zum Theilstrich n_2 bezeichnet, so ist offenbar, welches auch immer der Werth von a sein mag, $p + q = a$. Wenn man nun die Werthe der Grössen $\frac{p}{a}$ und $\frac{q}{a}$ bestimmt, so werden diese Brüche den Ort des Endes der Quecksilbersäule in Beziehung auf die beiden in Betracht gezogenen Theilstriche, ausgedrückt in aliquoten Theilen der Maasseinheit, angeben. Wir haben also:

$$I. \frac{q}{a} + \frac{p}{a} = 1$$

und zur Controlle der Beobachtungen von p :

$$II. \frac{q}{a} = 1 - \frac{p}{a}$$

Nehmen wir zum Beispiel an, die Entfernung, welche zwei Theilstriche des Thermometers, zwischen denen sich die Quecksilbersäule befindet, von einander trennt, sei gleich 0.577 mm gefunden und die Entfernung vom unteren Theilstrich bis zum Ende der Quecksilbersäule gleich 0.239 mm; setzen wir ferner voraus, dass die Messung der Entfernung von dem Ende der Quecksilbersäule bis zum oberen Theilstrich uns den Werth 0.338 mm ergeben habe, so erhalten wir nothwendig die Relation:

$$0.239 + 0.338 = 0.577,$$

ferner

$$\frac{0.239}{0.577} = 0.4142; \quad \frac{0.338}{0.577} = 0.5858$$

und

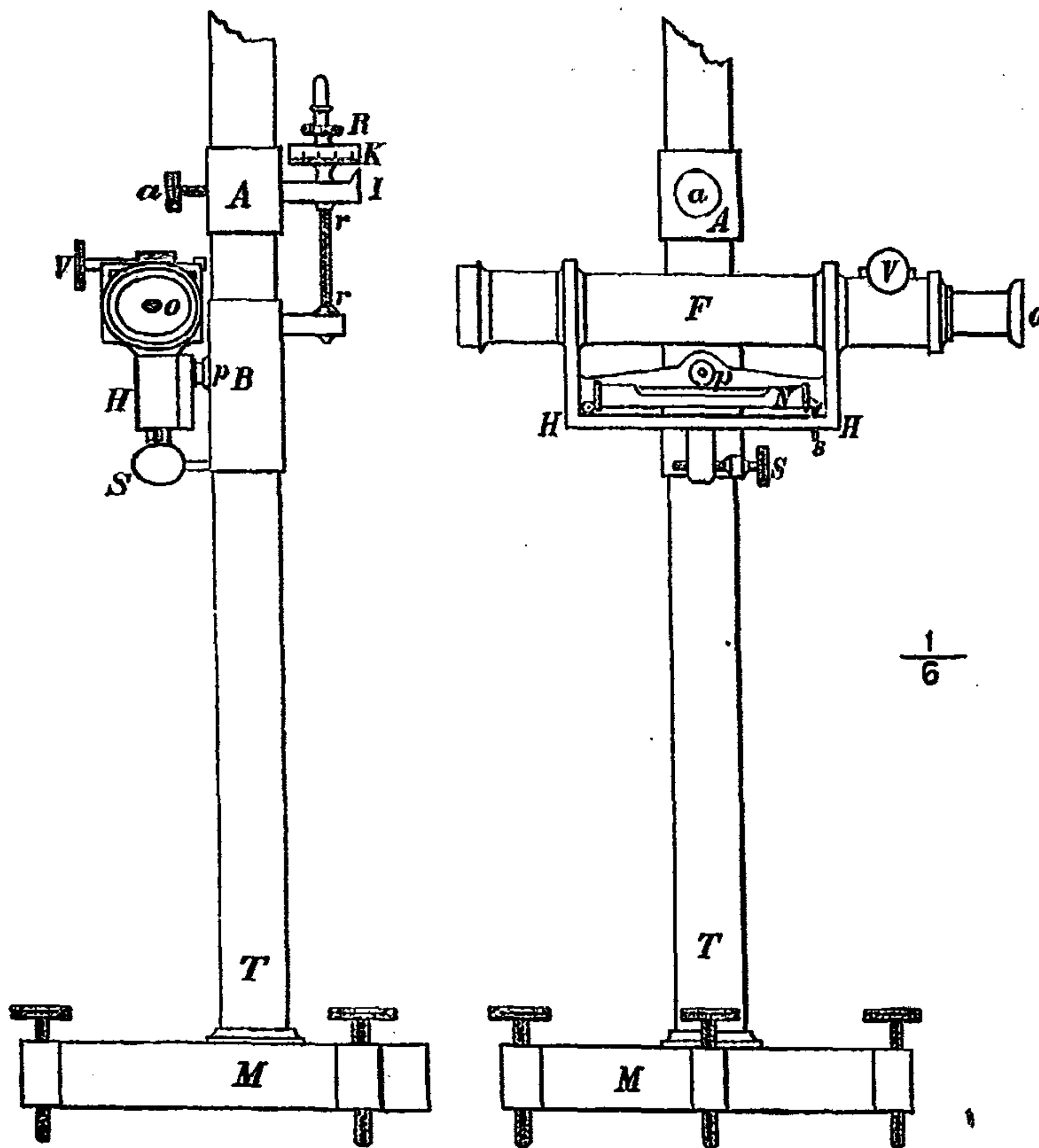
$$0.4142 + 0.5858 = 1.$$

Danach zeigte das Thermometer im Augenblick der Beobachtung $n_1 + 0.4142$ Theilstriche an, ein Werth, den man durch die zweite Messung von dem oberen Theilstrich bis zum Ende der Quecksilbersäule nach Formel II controlliren kann.

Nach diesen Auseinandersetzungen ist es ersichtlich, dass diese Methode es gestattet, jedes Thermometerintervall in eine Anzahl von Unterabtheilungen einzutheilen. Die Zahl dieser Unterabtheilungen wird um so grösser sein, je exacter die zur Messung der Entfernungen angewandten Mittel sind.

Angewandte Instrumente.

Das Instrument, welches ich für diese Beobachtungen verwende, ist eine Art von Kathetometer, welches speciell zur Messung kleiner Längenabschnitte bestimmt ist und eine sehr grosse Genauigkeit der Beobachtung gestattet.



Wie man aus der beigefügten Figur ersehen kann, setzt sich das Instrument zusammen aus einem schweren Fuss mit drei verstellbaren Schrauben *M*, in dessen Mittelpunkt sich eine Säule aus massivem Messing befindet. Diese Säule durchdringt mit schwacher Reibung

zwei Ringe, die gleichfalls aus Messing sind. Der Ring *A* lässt sich in jeder beliebigen Höhe mittelst einer Druckschraube *a* auf der Säule feststellen; er trägt den Ansatz *I*, welcher als Zeiger dient. Auf demselben ist die cylindrische Oberfläche einer graduirten Trommel angebracht, welche im Innern eine Schraubenmutter enthält, die sich mittelst des Knopfes *R* nach rechts oder nach links drehen lässt. Durch die Schraubenmutter *K* geht eine Mikrometerschraube *rr*, welche mit dem Ringe *B* fest verbunden ist. Durch Drehen des Kopfes der Schraubenmutter kann man die Schraube *rr* und mit ihr das ganze System, welches durch den Ring *B* und die an demselben befestigten Ansatzstücke gebildet wird, heben oder senken. Auf dem Ringe *B* ist eine senkrecht zur Säule *p* stehende Axe befestigt. An dieser Axe befindet sich das Broncegestell *H*, welches eine Luftblasenlibelle *N* und ein astronomisches Fernrohr *F* trägt. Letzteres ruht in Ringen, mit denen das Gestell *H* versehen ist. Die Schraube *S* und die kleine mit viereckigem Kopf versehene Schraube *s* dienen dazu, erstere das ganze Gestell *H*, die zweite die Libelle *N* in der Verticalebene zu verstellen.

Das astronomische Fernrohr, dessen Vergrößerung ungefähr 40 beträgt, enthält im Brennpunkt seines Oculars drei Spinnwebfäden, zwei horizontale und einen verticalen. Die beiden ersteren befinden sich im Mittelpunkte des Gesichtsfeldes und sehr nahe an einander. Sie dienen dazu, die Lage eines Gegenstandes zu bestimmen, der sich in der Mitte des Zwischenraumes befindet, welcher beide Fäden von einander trennt. Ich habe diese Beobachtungsweise angewendet, weil sie seit lange in Beziehung auf die Genauigkeit als sehr überlegen erkannt worden ist gegenüber der früheren Methode, welche darin bestand, dass man das zu beobachtende Object mit dem Mikrometerfaden bedeckte. Der verticale Faden gestattet sich darüber Gewissheit zu verschaffen, dass die Linien, deren Länge man messen will, vertical sind. Die Mikrometerschraube meines Instrumentes besitzt eine Schraubenhöhe von 0.0005 m. Da die Trommel der Schraubenmutter *K* in 100 gleiche Theile getheilt ist, so kann man direct $\frac{5}{1000}$ mm mittelst derselben ablesen und $\frac{1}{1000}$ mm mit Leichtigkeit schätzen. Die Länge der Schraube beträgt 0.02 m, was für diese Art von Messungen, wo es sich um sehr kleine Entfernungen handelt, mehr als genügend ist.

Ich habe mich zu wiederholten Malen überzeugt, dass die obigen Anordnungen es gestatten, eine sehr exacte Schätzung der Entfernungen zu erreichen. Mehrere tausend Beobachtungen, welche ich zum Zwecke der Prüfung meiner thermochemischen und meiner geaichten Thermometer anstellte, haben mir die Ueberzeugung verschafft, dass die Summe der bei der Einstellung und Ablesung jeder doppelten Beob-

achtung zum Messen einer Entfernung stattfindenden Versuchsfehler nie grössere Abweichungen ergibt, als $\frac{5}{1000}$ mm für eine doppelte Beobachtung. Das Mittel aus 5 Beobachtungen ergibt einen Fehler, welcher stets weniger als $\frac{1}{1000}$ mm beträgt.

Art der Ausführung der Messungen.

Beim Beginn der Beobachtungen stellt man das Instrument so fest als möglich in 4 bis 5 m Entfernung von dem zu beobachtenden Gegenstand auf und regulirt durch die drei unteren Schrauben mit Hilfe der Libelle *N* die verticale Stellung der Säule. Die in der Geodäsie und Topographie bekannten Methoden gestatten es, die Säule *T* vollkommen vertical zu stellen, wenn man nur sicher ist, dass die Libelle vollkommen rectificirt ist. Wir wollen auf diesem Punkte nicht länger verweilen, auch nicht auf der genauen Einstellung des Spinnwebnetzes, welche sehr genau ausgeführt werden muss, um den Irrthum durch Parallaxe zu vermeiden, welcher einen ausserordentlichen Einfluss auf die Resultate haben würde, da die zu messenden Entfernungen sehr klein sind.

Nachdem dies geschehen ist, befestigt man in einer Entfernung von 4 bis 5 m vom Objectiv des Fernrohres ein weisses Blatt Papier, auf welchem man vorher mit dem Lineal zwei feine horizontale Linien gezogen hat, deren verticale Entfernung 10 bis 20 mm beträgt. Man richtet das Fernrohr in der Weise, dass eine der Linien sich genau im Mittelpunkt des Intervalles befindet, welches die beiden horizontalen Fäden des Netzes von einander trennt, indem man das Fernrohr mittelst der Schraubenmutter *R* je nach Bedürfniss hebt oder sinkt. In diesem Moment liest man den Theilpunkt auf der graduirten Trommel ab, welcher durch den Zeiger angegeben wird. Dann dreht man von neuem den Kopf der Schraubenmutter, bis die zweite gezogene Linie die Stelle im Fernrohr eingenommen hat, welche vorher die erste Linie inne hatte, und liest dann von neuem den Theilstrich auf der graduirten Trommel ab. Die Differenz zwischen den beiden Ablesungen giebt alsdann die verticale Entfernung der beiden Linien an. Wenn man nun die Schraube *a* löst und das ganze System hebt oder senkt, bis man die zuerst beobachtete Linie ungefähr innerhalb des Intervalls zwischen den horizontalen Fäden wiederfindet, und dann die Ablesungen nach der angegebenen Methode wiederholt, so wird man von neuem die Entfernung zwischen den beiden Linien messen, aber diesmal in einem andern Theile der Mikrometerschraube. Da die Messungen stets mit zwei Versuchsfehlern, einem bei jeder Beobachtung, behaftet sind, welche die algebraische Summe der Versuchsfehler der Einstellung, der Visirung und der Parallaxe

bilden, Fehler, die übrigens bei einem geschickten Beobachter schliesslich fast constant werden, so ist es ersichtlich, dass, wenn wir mit E den Versuchsfehler bei jeder Einstellung bezeichnen, mit A_0 und A_1 die gefundenen Werthe der verticalen Entfernung der beiden Linien in zwei verschiedenen Regionen der Mikrometerschraube, wir, wenn wir das Mittel von n Beobachtungen für jeden Theil der Schraube nehmen, erhalten müssen:

$$\frac{n A_0}{n} + \varepsilon = \frac{n A_1}{n} + \varepsilon.$$

Wenn dieser Gleichung nicht innerhalb der Versuchsfehler, welche die Methode mit sich bringt, und deren Werth wir für das Mittel aus 5 Beobachtungen zu $+ \frac{1}{1000}$ mm bestimmt haben, Genüge geschieht, so muss man daraus schliessen, dass entweder eine Unregelmässigkeit im Schraubengange existirt oder dass die Trommel eine Excentricität besitzt, welche eine solche Störung hervorzurufen im Stande ist. Diese Unregelmässigkeiten, welche ich bei meinem Instrument nicht habe beobachten können sind nothwendiger Weise periodisch und lassen sich durch eine convergente Reihe von der Form $Fx = A_1 \sin(u - \alpha_1) + A_2 \sin 2(u - \alpha_2) + A_3 \sin 3(u - \alpha_3) + \dots + A_n \sin n(u - \alpha_n)$ ausdrücken, worin u die beobachteten Abtheilungen der Trommel bezeichnet, welche mit der entsprechenden Region der Schraube correspondiren; $A_1 A_2 A_n$ sind die Constanten der Rechnung und $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_n$ die Winkelwerthe für die Drehung der Trommel, der Radius derselben gleich 1 gesetzt. Man weiss, dass die höheren Werthe dieser Reihe neben dem ersten vernachlässigt werden können, und auch dieser hat bei einem gut construirten Instrument keinen in Rechnung zu ziehenden Werth.

Das Instrument ist in dieser Weise controllirt, nachdem wir dieselbe Länge in verschiedenen Theilen der Mikrometerschraube gemessen haben. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass der Werth der Schraubenhöhe der Mikrometerschraube (z. B. in Theilen von Millimetern) uns in unserem Falle garnicht interessirt, aber dass man denselben sehr genau feststellen könnte, wenn man genau in derselben Weise operirt, wie es eben beschrieben wurde, aber unter Anwendung einer genau bekannten Entfernung oder Länge. Es handelt sich nun darum, zu der Eintheilung der Intervalle eines Thermometers überzugehen. Nachdem, was früher gesagt worden ist, ist es verständlich, dass dieses Problem zwei Fragen in sich schliesst, nämlich:

1. Die Bestimmung des Werthes der Abtheilungen des Thermometers in Abtheilungen der Trommel der Mikrometerschraube.
2. Die Messung der Entfernung, welche das Ende der Quecksilbersäule von den beiden Theilstrichen trennt, zwischen denen sie sich befindet.

Die erste Frage schliesst also die Bestimmung eines oder mehrerer Werthe in sich, welche als Constanten in die Rechnung eingeführt werden müssen. Wenn das zu untersuchende Thermometer eines ist, welches man mit dem Namen eines Thermometers mit willkürlicher Scala bezeichnet, so enthält dasselbe Abtheilungen, welche gewöhnlich Partien von gleicher Länge aber von verschiedener Capacität darstellen. Es wird daher genügen, eine gewisse Zahl dieser Abtheilungen zu messen, um ihren Werth ausgedrückt in Abtheilungen der Mikrometertrommel zu kennen. Ganz anders liegt der Fall bei den Thermometern, deren Abtheilungen durch vorhergehende Calibrirung der Thermometerröhre rectificirt sind. Die Theilstriche bezeichnen alsdann gleiche Capacitäten aber keineswegs gleiche Längen, und man muss den Werth jeder Abtheilung des Thermometers in Abtheilungen der Mikrometertrommel bestimmen. Ich habe dieses Studium unternommen mit einem Thermometer, von welchem später die Rede sein wird, und habe dabei Gelegenheit gehabt, die Methode an 5600 Messungen zu prüfen. Meine Beobachtungen haben ergeben, dass das Thermometer selbst innerhalb sehr kleiner Längenabschnitte der Röhre calibrirt worden war, was man an den periodisch wiederkehrenden Ungleichheiten der Längen, welche die Theilstriche bezeichneten, bemerken konnte.

Es ist daraus ersichtlich, dass die Prüfung der Abtheilungen eines calibrirten und in Folge dessen in Stücke von gleicher Capacität getheilten Thermometers eine sehr langwierige und langweilige Operation ist. Um diesem Uebelstand so viel als möglich entgegenzuwirken, wende ich ein Verfahren an, welches meiner Ansicht nach gestattet, die genauesten Resultate mittelst einer möglichst geringen Anzahl von Ablesungen und Messungen zu erreichen, indem man gleichzeitig bis zu einem gewissen Grade die Fehler der Einstellung und des Visirens, welche sich ergeben können, eliminirt.

Diese Methode besteht in folgendem. Nehmen wir an, man wolle eine Gruppe von n Abtheilungen eines Thermometers prüfen. Der Einfachheit wegen wollen wir die Zahl der Theilstriche in unserem Beispiel gleich 4 setzen und sie respective mit den Buchstaben a , b , c und d bezeichnen. Zwischen diesen vier Theilstrichen befinden sich drei zu messende Längen, welche wir u' , u'' , u''' nennen und welche den Intervallen zwischen den genannten Theilstrichen gleich sind. Man richtet nun das Fernrohr des Instrumentes mittelst der Mikrometerschraube derart, dass der erste Theilstrich a sich so genau als möglich zwischen den beiden horizontalen Fäden des Mikrometers befindet, und liest die Zahl der durch die Trommel der Schraubemutter bezeichneten Abtheilungen ab. Darauf verschiebt man das Fernrohr mittelst der Schraube in verticaler Richtung, bis der zweite Theilstrich b sich in Beziehung auf die Fäden des Netzes an der

Stelle des ersten befindet, und liest von neuem ab. Die Differenz der beiden Ablesungen stellt die verticale Entfernung dar, welche die beiden Theilstriche von einander trennt. Diese Entfernung wird also gemessen, aber die Messung ist mit den Fehlern der Einstellung, der Visirung und der Ablesung behaftet, welche man bei jeder einfachen Beobachtung begeht. Wir drücken dieselben durch $\frac{2s}{1}$ aus, indem wir s den bei jeder Beobachtung gemachten Fehler nennen. Indem wir in derselben Weise mit den Intervallen, die sich zwischen den Theilstrichen b und c und c und d befinden, vorgehen, erhalten wir die Werthe dieser Entfernungen ausgedrückt in Einheiten des Mikrometers; es seien die Werthe n'_1, n''_1, n'''_1 . Nachdem dies geschehen ist, beginnt man die Messungen von neuem, indem man zum Ausgangspunkt den Theilstrich a nimmt, und misst das Intervall, welches ihn von dem Theilstrich c trennt, ohne bei dem Theilstrich b eine Ablesung vorzunehmen. Man beobachtet in gleicher Weise den verticalen Abstand, welcher b von d trennt und erhält so die Werthe n'_2, n''_2 der verticalen Entfernungen zwischen je zwei und zwei Theilstrichen, indem man nur nöthig hat zwei Einstellungen und zwei Ablesungen mittelst des Fernrohres vorzunehmen. Es ist ersichtlich, dass, da die Fehler gleichfalls wie im obigen Falle durch $2s$ dargestellt werden, der Fehler, welcher definitiv begangen wird, sich in dieser Weise auf $\frac{2s}{2} = s$ reducirt, da wir zwei Abtheilungen mittelst einer einzigen Messung, welche zwei Intervalle in sich fasst, bestimmt haben. Endlich misst man die Entfernung, welche die Theilstriche a und d von einander trennt, und erhält einen Werth n'_3 , welcher die Entfernung zwischen dem ersten und letzten Theilstrich angiebt, gemessen mittelst nur zweier Ablesungen. In diesem Falle reducirt sich der Fehler auf $\frac{2s}{3}$, da wir durch nur zwei Einstellungen die Werthe von drei Abtheilungen des Thermometers bestimmen.

Allgemein führt man die Messungen einer Gruppe von Abschnitten in der Weise aus, dass man zunächst die Intervalle misst, welche jeden Theilstrich vom nächsten trennen, dann die Intervalle zwischen je zwei und zwischen je drei Theilstrichen. Die Summe der zu messenden Entfernungen ist für $n + 1$ Theilstriche gleich $n + (n - 1) + (n - 2) + (n - 3) + \dots + [n - (n - 1)]$. In unserem Falle ist $n = 4$, die Zahl der zu messenden Längen also = 6.

Bei diesem Vorgehen erhält man schliesslich die verticalen Entfernungen der Theilstriche a, b, c und d durch Beobachtungen, welche die Werthe der folgenden Entfernungen ergeben:

ab	bc	cd	(von jedem Theilstrich zum nächsten),
ac	bd		(von zwei zu zwei Theilstrichen),
ad			(von drei zu drei Theilstrichen).

Es ist hieraus ersichtlich, dass die Fehler der Einstellung und Visirung kleiner und kleiner werden, je mehr man die Ausdehnung der gemessenen Strecke vergrössert; andererseits aber ist es nicht vortheilhaft, grosse Längen zu messen, nicht nur, um Complicationen in den Rechnungen zu vermeiden, sondern auch um nicht Störungen in die Messungen einzuführen. Um schliesslich die Werthe für die gemessenen Entfernungen zu erhalten, combinire ich diese Werthe derart, dass ich denjenigen einer jeden Abtheilung als Function sämtlicher angestellter Beobachtungen erhalte. In dieser Weise haben alle Messungen, um mich eines Ausdrucks der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu bedienen, das gleiche Gewicht. In dem hier besprochenen Falle könnte man die Rechnungen derart anstellen, dass man die erlangten Werthe so vertheilt, dass sie drei Gleichungen für jede gemessene Entfernung liefern. Die Gleichungen wären:

$$ab = ad - (bc + cd)$$

$$ab = ac - bc$$

$$ab = ad - bd$$

$$bc = ad - (ab + cd)$$

$$bc = bd - cd$$

$$bc = ac - ab$$

$$cd = ad - (ab + bc)$$

$$cd = ad - ac$$

$$cd = bd - bc$$

Diese Gleichungen würden die Werthe für jede beobachtete Länge liefern.

Wenn man die Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate behandelt, so erhält man schliesslich die wahrscheinlichsten Werthe für die Entfernungen, welche die Theilstriche *a*, *b*, *c* und *d* von einander trennen, ausgedrückt in mikrometrischen Werthen.

Nachdem man diese Berechnungen für die ganze Länge der Thermometerscala, oder wenigstens für den Theil, welcher die Temperaturen, die man zu studiren wünscht, enthält, ausgeführt hat, bleiben nur noch die Messungen der Entfernungen zwischen dem Ende der Quecksilbersäule und den beiden Theilstrichen, zwischen denen dasselbe sich befindet, vorzunehmen. Das Verhältniss zwischen der Zahl, welche diese Entfernung ausdrückt und zwischen dem in Umdrehungen oder Abschnitten des Mikrometers ausgedrückten Werth der Thermometerabtheilung, stellt den Theilpunkt dieser Abtheilung dar, an welchem sich die Quecksilbersäule befindet.

Ich lasse einige Beispiele folgen, welche ich ohne Auswahl aus meinem Beobachtungsheft herausgreife, und vermittelst deren man sich einen Begriff von der Genauigkeit wird machen können, welche meine Methode ermöglicht.

I.

Bestimmung des Werthes des Grades.

Geaichtes Thermometer No. 9258, verfertigt von Baudin in Paris. Hundertgradige Scala von -0.5° bis $+100.5^{\circ}$ eingetheilt in zehntel Grade.

Entfernung der Theilstriche 97.8 bis 97.9 ausgedrückt in mikrometrischen Abtheilungen = 96.

Entfernung vom Ende der Quecksilbersäule und dem Theilstrich 97.8 $^{\circ}$ in mikrometrischen Abtheilungen. (Das Thermometer wurde in den Dampf siedenden Wassers getaucht.) = 75.

Es ist also

$$\frac{75}{96} = 0.7812.$$

Das Instrument zeigte also 97.87812° an.

Entfernung vom Theilstrich 0° bis zum Theilstrich -0.1° des Thermometers in Mikrometerabtheilungen = 102.

Abstand vom Ende der Quecksilbersäule des Thermometers bis zum nächsthöheren Theilstrich 0° . (Das Thermometer tauchte in schmelzendes Eis ein.) = 28.

Mithin

$$\frac{28}{102} = 0.2745.$$

Das Instrument zeigte also im schmelzenden Eise -0.02745° .

Nach Beobachtung des Barometers und Anbringung aller nothwendigen Correcturen wurde als Werth eines Grades erhalten:

$$1^{\circ} = 0.999644 \text{ am 21. November 1882.}$$

Nachdem das Barometer am folgenden Tage einer Schwankung von mehr als 6 mm unterworfen gewesen war, hielt ich es für nützlich, das Experiment zu wiederholen, welches nun nothwendiger Weise ganz andere Daten ergeben musste, da die Temperatur des Dampfes, welcher dem atmosphärischen Luftdruck das Gleichgewicht hält, eine ganz andere sein musste.

Die Resultate waren folgende:

II.

Dasselbe Thermometer.

Bestimmung des Werthes des Grades.

Entfernung des Theilstrichs 98.1 vom Theilstrich 98.2 in mikrometrischen Abtheilungen = 98.

Entfernung zwischen dem Ende der Quecksilbersäule und dem Theilstrich 98.1. (Das Thermometer befand sich im Dampfe siedenden Wassers.) = 62.

Also

$$\frac{62}{98} = 0.632.$$

Das Instrument zeigte im Dampfe siedenden Wassers 98.1632°.
Entfernung des Theilstrichs 0° vom Theilstrich + 0.1° in Mikrometerabtheilungen = 99.

Entfernung zwischen dem Ende der Quecksilbersäule und dem unteren Theilstrich 0°. (Das Thermometer tauchte in schmelzendes Eis.) = 6.

Mithin

$$\frac{6}{99} = 0.06061.$$

Das Thermometer zeigte im schmelzenden Eise + 0.06061 Abtheilungen.

Nach Ausführung aller Rechnungen erhält man für den Gradwerth: 1° = 0.999635 Abtheilungen.

Wir haben also

Werth des Grades:

21. November 1882 = 0.999644

22. » 1882 = 0.999635

Differenz 0.000009.

Eine im Monat Juli 1882 mit demselben Instrument angestellte Beobachtungsreihe ergab für den Werth des Grades:

1. Juli = 1.00002

5. » = 1.00001

6. » = 1.00003

19. » = 1.00002.

Die Differenz zwischen dieser Reihe und derjenigen, welche 8 Monate früher erhalten worden war, ist absolut durch eine Verschiebung des Nullpunktes bedingt. Ich muss noch bemerken, dass ich das Thermometer stets wenigstens 4 Stunden lang der Temperatur des Dampfes von siedendem Wasser ausgesetzt habe, eine Zeit, die mir übrigens nothwendig erscheint zur Erreichung eines regulären Zustandes der Quecksilbersäule.

III.

Vergleichung des Thermometers No. 9538, mit einer Scala von - 0.3° bis + 14°, eingetheilt in fünfzigstel Grade, mit dem geachteten Thermometer No. 9258.

Um diese Vergleichung anzustellen, habe ich die beiden Thermometer in ein grosses, mit Wasser angefülltes und mit einem Rührwerk versehenes Gefäss getaucht. Die Ablesungen wurden mittelst des Fernrohrs angestellt, und zwar bei dem Thermometer No. 9538 bis zu $\frac{1}{200}$ Grad, bei dem Thermometer No. 9258 durch genaues Messen der Bruchtheile der Abtheilungen mittelst des Mikrometers.

Die beiden Beobachtungsreihen wurden von der Verschiebung des Nullpunktes corrigirt und die Werthe des geachteten Thermometers reducirt nach dem Werthe des Grades dieses Instrumentes. Nur die thatsächlichen Zahlen sind aufbewahrt worden.

Datum der Beobachtung	Geaichtes Thermometer θ	Thermometer No. 9538 θ'	Differenz $\theta - \theta'$
27. Januar 1883	11.771	11.710	0.061
27. » »	12.870	12.810	0.060
27. » »	12.374	12.310	0.064
30. » »	13.292	13.230	0.062
31. » »	12.435	12.365	0.070
1. Februar 1883	12.175	12.110	0.065
4. » »	12.426	12.355	0.071
6. » »	12.279	12.215	0.064
6. » »	12.873	12.810	0.063
6. » »	12.821	12.760	0.061
6. » »	12.805	12.750	0.055
6. » »	12.823	12.755	0.068
8. » »	13.040	12.975	0.065
9. » »	13.071	13.010	0.061
10. » »	12.622	12.565	0.057
13. » »	12.641	12.580	0.061
Mittel			0.063

Die Differenz zwischen den beiden Thermometern beträgt also 0.063° . Der mittlere Fehler bei jeder Beobachtung ist $\pm 0.004^\circ$. Wendet man diese Beobachtungen zur Bestimmung des Gradwerthes des Thermometers No. 9538 an, so erhält man:

Datum der Beobachtung	Normal- thermometer	Thermometer No. 9538
30. Januar	13.292	13.230
1. Februar	12.175	12.110
	1.117	1.120
8. Februar	13.040	12.975
27. Januar	11.771	11.710
	1.269	1.265

Ich glaube, die Vortheile und die Dienste, welche diese Methode zu leisten im Stande ist, genügend gezeigt zu haben, es ist nicht mehr nöthig, auf die Möglichkeit einzugehen, an einem Thermometer, welches nur ganze Grade anzeigt, noch $\frac{1}{10}$ oder selbst $\frac{1}{100}$ Grad abzulesen. Die Beobachtungen lassen sich mit Hilfe des oben beschriebenen Instrumentes mit äusserster Leichtigkeit ausführen, und es ist mir oft vorgekommen, dass ich die Ablesungen mit demselben

schneller ausführte als mit blosser oder mit einer Loupe bewaffnetem Auge. Es ist übrigens bei der bekannten Trägheit der Thermometer ersichtlich, dass es absolut nothwendig ist, dass sich die Quecksilbersäule während einer gewissen Zeit fest einstellt, damit man annehmen kann, dass die Temperatur des Instrumentes dieselbe ist wie die der umgebenden Massen. Mag diese Zeit nur 10 Secunden betragen, so genügt sie doch zur Ausführung einer vollständigen Ablesung, und man beseitigt dabei eine Menge von Fehlerquellen, wie Nähe des Beobachters, Parallaxe u. s. w.

Ich will zum Schluss noch hinzufügen, dass ich die Methode auf die Theilung und Unterabtheilung einer Menge von Längen angewandt habe, wie z. B. Eintheilung von Eudiometern, Messung des Capillari-
tätsmeniscus, genaue Ablesung an Barometern, welche auf dem Glase in halbe Millimeter getheilt sind, Bestimmung der Ausdehnungs-
coefficienten u. s. w. Die Resultate waren stets zufriedenstellende.

Madrid, 4. Juli 1888. Privatlaboratorium.

609. Fr. Kehrman: Ueber den Einfluss der Gegenwart von Halogen-Atomen und Alkylresten im Benzolkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe.

(Eingegangen am 12. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Während in Folge der bekannten Arbeiten von H. Goldschmidt¹⁾, Ilinski²⁾, Koreff³⁾, Nietzki und Kehrman⁴⁾, Nietzki und Guitermann⁵⁾, Hantzsch und Zeckendorff⁶⁾, Goldschmidt und Schmidt⁷⁾, Goldschmidt und Strauss⁸⁾ das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*- und *p*-Chinone ziemlich weit gediehen ist, liegen bisher nur von zwei Seiten zuverlässige Angaben über Halogenderivate der Chinonoxime vor.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 857, 2063; XVIII, 568, 2228.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2581; XIX, 34.

³⁾ Diese Berichte XIX, 176.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 613.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 428.

⁶⁾ Diese Berichte XX, 2796.

⁷⁾ Diese Berichte XVII, 2060.

⁸⁾ Diese Berichte XX, 1607.

Chr. Brömme¹⁾ erhielt durch Bromiren der beiden β -Naphtochinonoxime in Eisessiglösung 2 Monobromderivate derselben von den Formeln $C_{10}H_4(N^1OH, O^2, Br^3, H^4)$ und $C_{10}H_4(O^1, N^2OH, Br^3, H^4)$; aus dem α -Naphtochinonoxim dagegen ein Bibromderivat $C_{10}H_4(N^1OH, Br^2, Br^3, O^4)$.

O. Fischer und Eduard Hepp²⁾ erhielten durch Bromiren des Chinonmonoxims ein Bibromderivat desselben, welchem Sie auf Grund seiner Ueberführung in Metabibrom-*p*-amidophenol $C_6H_2(OH^1, Br^2, NH_2^4, Br^6)$ die Structur $C_6H_2(O^1, Br^2, N^4OH, Br^6)$ zuschreiben.

In Anbetracht der Resultate, welche H. Goldschmidt, sowie R. Nietzki bei der Untersuchung der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Parachinone erhalten haben, schien der einfachste Weg zur Gewinnung der halogensubstituirten Oxime in der Anwendung dieser Reaction auf halogensubstituirte Chinone zu bestehen und es gelang in der That leicht, eine Anzahl solcher Körper auf diese Weise zu erhalten.

Das Studium dieser Reaction hat mir zugleich einige bemerkenswerthe Regelmässigkeiten ergeben, welche für den Einfluss der Natur und Stellung der Substituenten im Chinonkern auf die Ersetzbarkeit des Chinonsauerstoffs durch die Isonitroso-Gruppe maassgebend sind. Die Einzelheiten der schon ziemlich weit gediehenen Arbeit müssen an anderer Stelle ihren Platz finden. Ich will hier nur die Hauptresultate im Zusammenhange so angeben, dass die erwähnten Regelmässigkeiten zu Tage treten.

I. Halogenbenzochinone und Hydroxylaminchlorhydrat.

A. Monochlorchinon [Schmelzpunkt 54° uncorr.³⁾] und Monobromchinon (Schmelzpunkt $55-56^{\circ}$ uncorr.) reagiren in alkoholischer Lösung mit Hydroxylaminchlorhydrat bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung leicht zersetzlicher, nur schwer in reinem Zustande darstellbarer und dann hübsche hellgelbe Nadelchen bildender Monoxime von

NOH

der allgemeinen Formel⁴⁾  (Halogen). Zur Analyse mussten die

¹⁾ Diese Berichte XXI, 386.

²⁾ Diese Berichte XXI, 674.

³⁾ Die Schmelzpunkte der zur Verwendung kommenden Chinone wurden sämmtlich an ganz reinen, mehrmals umkrystallisirten Präparaten neu bestimmt und zwar, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, an demselben Thermometer.

⁴⁾ Analyse des Chlorderivats ergab:

Cl 22.8 und N 9.04 pCt.

Ber. für $C_6H_4NO_2Cl$ Cl 22.54 und N 8.88 »

Das Bromderivat ergab 39.2 Br anstatt 39.6 pCt.

Substanzen im Exsiccator getrocknet werden, da sie sich schon bei längerem Erwärmen auf 80—90° stark bräunen. Ihre Structur ergibt sich durch die Reduction mit Zinn und Salzsäure zu *o*-Halogen-*p*-amido-phenolen $C_6H_3(OH, \text{Halogen } NH_2)$ sowie das Verhalten gegen kalte concentrirte Salpetersäure, welche unter gleichzeitiger Nitrirung, zu *o*-Halogen-*p*-*o*-Dinitrophenolen oxydirt¹⁾. *o*-Chlor-*p*-oximidochinon zersetzt sich bei 140°; *o*-Brom-*p*-oximidochinon bei 142° uncorr.

Beide Körper lösen sich wenig in siedendem Benzol, Petroläther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Durch längeres Kochen dieser Monoxime mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in wässriger Lösung entstehen nur schwierig

Monohalogen-dioxime: $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Hlg} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NOH} \end{array}$, wenig löslich in kochendem Wasser,

Alkohol und Aether, leichter in Benzol. Gelbbraune Pulver oder (aus Benzol) kleine graugelbe Nadeln²⁾. Sie werden, wie alle Paradioxime, durch alkalisches Ferridcyankalium, sowie durch warme verdünnte Salpetersäure zu Paradinitrosoderivaten oxydirt³⁾.

Die Monohalogenparadinitrosobenzole sind mit Wasserdampf leicht flüchtige intensiv charakteristisch zugleich nach Chinon und Jodoform riechende gelbe krystallinische Körper, leicht löslich in rauchender Salpetersäure und daraus durch Wasser zunächst ölförmig unverändert ausfallend, in den gewöhnlichen Solventien nur spurenweise löslich. Die durch Reduction derselben erhaltenen Diamine werden mit Chromsäure oder Eisenchlorid leicht wieder zu den Chinonen oxydirt, jedoch ist es nicht gelungen, die Nitrosokörper oder die Dioxime durch Kochen mit Salpetersäure zu Paradinitrohalogenbenzolen zu oxydiren, während dies bei dem halogenfreien Paradinitrosobenzol ganz leicht geht⁴⁾.

¹⁾ Das aus dem Chloroxim erhaltene *o*-Chlor-*o*-*p*-dinitrophenol schmolz bei 110—111° uncorr., das aus Bromoxim erhaltene *o*-Brom-*o*-*p*-dinitrophenol bei 117—118° uncorr. Faust & Saame fanden für das Cl-Derivat ebenfalls 110—111°, und Körner für das Br-Derivat 118.2.

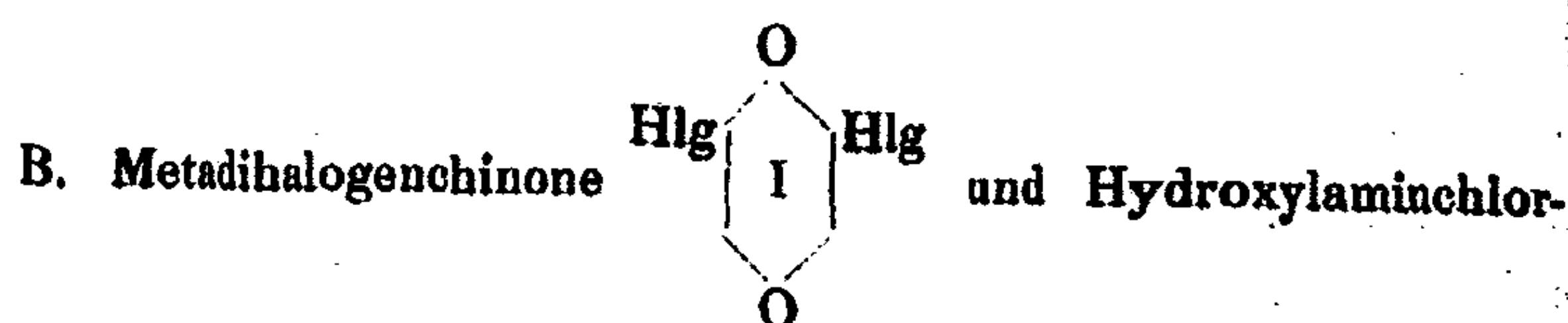
²⁾ Die Analyse des Chlorderivats gab:
Cl 20.5 und N 16.7—17.0 pCt.
es berechnen sich

Cl 20.58 und N 16.23 pCt.

³⁾ Vergl. Nietzki und Kehrmann, diese Berichte XX, 613.

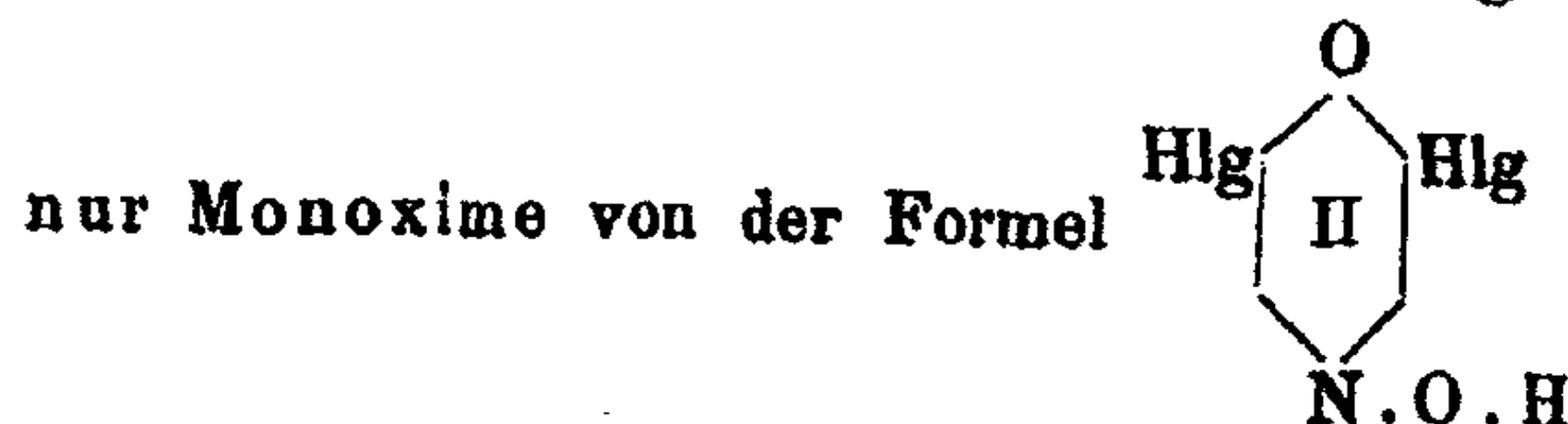
» Nietzki und Guitermann, diese Berichte XXI, 428.

⁴⁾ Nietzki und Kehrmann, diese Berichte XX, 613.



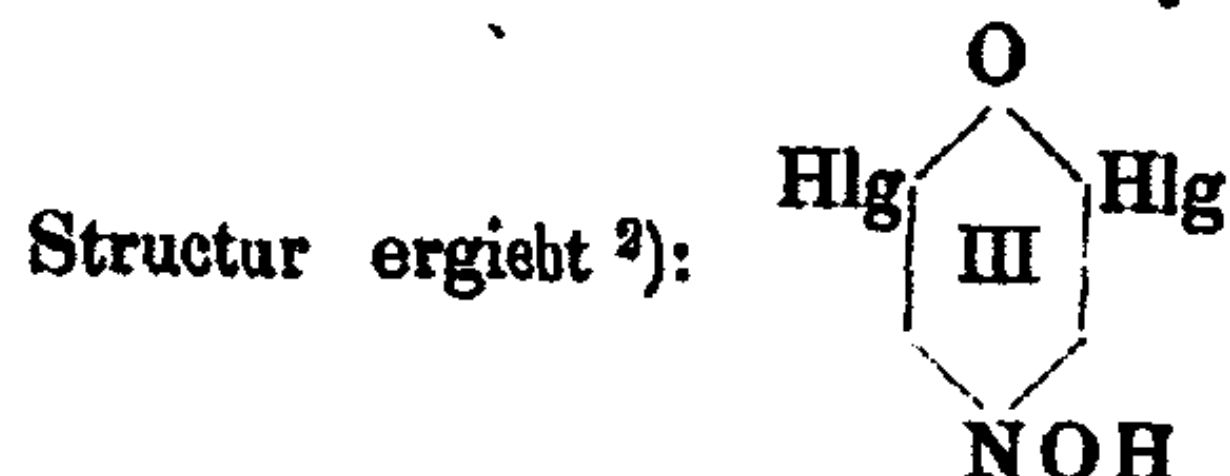
hydrat.

Untersucht sind das Chlorderivat (Schmelzpunkt 120—121° uncorr.), das Bromderivat (Schmelzpunkt 130—131) und das Jodderivat (Schmelzpunkt 179°). Die Metadihalogenbenzochinone geben



Dioxime konnten nicht erhalten werden. Glänzende dünne hellgelbe blättrige Krystalle, aus verdünntem Alkohol, leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Aether, wenig in siedendem Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff u. s. w. Das Chlorderivat zersetzt sich bei 140°, das Bromderivat bei 145°, uncorr.¹⁾

Diese Oxime werden durch nicht zu concentrirte kalte Salpetersäure leicht und glatt zu den bekannten Metadihalogenparanitrophenolen von der Formel III oxydirt, wodurch sich die angenommene



Das Oxim aus Metadibromchinon ist zweifellos identisch mit dem von Fischer und Hepp³⁾ dargestellten oben erwähnten Dibromnitrosophenol, mit dem es in seinen Eigenschaften übereinstimmt.

Es wird also in den Metadihalogenchinonen nur dasjenige Sauerstoffatom durch die Isonitroso-Gruppe ersetzt, dessen beide Ortho-Stellen durch Wasserstoff besetzt sind, während das andere in Folge der Nachbarschaft der Halogenatome die Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin eingebüsst hat.

¹⁾ Im Chloroxim fanden sich:

Cl 36.66 und N 7.1 pCt.

während sich


Cl 36.98 und N 7.29 » berechnen.

²⁾ Metadichlor-*p*-nitrophenol schmolz unter Aufkochen und Zersetzung unscharf zwischen 120° und 125°, Metadibrom-*p*-nitrophenol bei 142° beide in Uebereinstimmung mit früheren Angaben.

³⁾ Diese Berichte XXI, 674.

C. Paradihalogenchinone (erhalten durch zweimalige Addition von Halogenwasserstoff an Chinon und darauf folgende Oxydation; untersucht ist bisher nur das Chlorderivat, es schmilzt bei 161—162°¹⁾ uncorr., das Chlorbromderivat schmilzt bei 171—172° uncorr., das Bibromderivat bei 188—189° uncorr.), reagiren unter den angegebenen Bedingungen mit Hydroxylaminchlorhydrat unter Bildung von Mono- und Dioximen. Man erhält stets ein Gemisch beider Körper, welche sich durch ihre sehr verschiedene Löslichkeit in Alkohol und Benzol trennen lassen. *p*-Dichlor-*p*-oximidochinon bildet hellgelbe, eigenthümlich gewürzhaft riechende, mit Wasserdampf etwas flüchtige Nadeln, welche sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Harzbildung zersetzen²⁾. Es löst sich schwer in heissem Wasser, Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Alkohol und Aether.

Es schmilzt nicht und zersetzt sich bei 138° uncorr. Es muss

ihm die Formel  zukommen.

Durch Eintragen in gekühlte starke Salpetersäure wird es glatt zu dem bisher nicht bekannten Paradichlorparanitrophenol, $C_6H_2(OHCINO_2Cl)$, oxydirt. Letzteres krystallisirt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in atlasglänzenden farblosen Nadeln, aus absolutem Alkohol in kurzen, dicken, vierseitigen Prismen vom Schmp. 115—116° uncorr. Es schmeckt nicht bitter und ist mit Wasserdampf etwas flüchtig³⁾. Das durch Reduction des Nitrokörpers mit Zinn und Salzsäure erhaltene Amin wird durch Eisenchlorid zu Paradichlorchinon vom Schmp. 161—162° oxydirt, wodurch über seine Structur kein Zweifel bleibt.

Paradichlorchinondioxim bildet kleine graugelbe, körnige Krystalle (aus Benzol), wenig löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in heissem Benzol. Rauchende Salpetersäure löst es unter Oxydation leicht auf, und auf Wasserzusatz fällt Paradichlorparadinitrosobenzol⁴⁾ in kleinen citron-

¹⁾ 159° nach Knapp und Schultz, 164° nach Krafft.

²⁾ Die Analyse der exsiccatorgetrockneten Substanz ergab:

Cl 36.8 und N 7.6 pCt.

Berechnet Cl 36.98 und N 7.29 »

³⁾ Chlorbestimmung bei 100° getrockneter Substanz ergab:

Cl 34.1, berechnet Cl 34.13 pCt.

⁴⁾ Stickstoffbestimmung des exsiccatorgetrockneten Nitrosokörpers ergab:

N 13.97, berechnet N 13.65 pCt.

gelben Nadelchen aus¹⁾. Dieselben sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, mit Wasserdampf nicht flüchtig. Es gelang nicht, den Nitrosokörper durch Kochen mit Salpetersäure zu Paradichlorparadinitrobenzol zu oxydiren. Man kann annehmen, dass die Halogenatome die neben ihnen befindlichen Nitrosogruppen vor weiterer Oxydation schützen. Das durch Reduction des Dioxims oder Din nitrosokörpers zu erhaltende Paradichlorparaphenylendiamin wird durch Eisenchlorid zu Paradichlorchinon oxydirt.

D. Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung auf Trichlor- und Tribromchinon wurden schwarzbraune, harzartige Massen erhalten, aus denen bis jetzt kein krystallisierbares Product ausser Tetrachlorhydrochinon isolirt werden konnte.

E. Chloranil und Bromanil bleiben beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin grösstentheils unverändert, indem nur ganz allmählich Reduction zu den Hydrochinonen stattfindet. In Folge der Besetzung aller Orthostellen durch Halogenatome sind beide Chinonsauerstoffatome nicht mehr zum Austausch gegen die N-O-H-Gruppe befähigt.

II. Genau so wie Chloranil und Bromanil verhalten sich alle von mir bis jetzt untersuchten vollständig substituirtten Chinone. Trichlor- und Tribromtoluchinon, Metadichlormetaxylochinon, $C_6(O, CH_3, Cl, O, Cl, CH_3)$, Dichlorthymochinon, $\beta\beta$ -Dichlor- und Dibrom- α -naphthochinon geben unter übrigens analogen Versuchsbedingungen keine Oxime. Es will demnach scheinen, als ob weniger die Natur der Substituenten (Halogen oder Alkyl) als vielmehr die Besetzung der neben dem Chinonsauerstoff befindlichen Orthostellen durch diese Gruppen, Letztern des Austausches gegen die Isonitroso-Gruppe unfähig macht. Die Allgemeingültigkeit des Satzes vorausgesetzt, dürfte das von Nef²⁾ entdeckte Durochinon z. B. ebenfalls kein Oxim liefern können. Vielleicht hat Hr. Nef die Freundlichkeit, den Versuch auszuführen, da mir das Material nicht zu Gebote steht.

Zum Schlusse möchte ich noch hinzufügen, dass ich von ähnlichen Gesichtspunkten ausgehend eine Untersuchung der halogensubstituirtten Toluchinone und Thymochinone begonnen habe, deren bisherige Resultate mit den vorstehend mitgetheilten durchaus im Einklange stehen. So giebt z. B. Parachlortoluchinon, dessen Untersuchung Hr. Fürst

¹⁾ Paradichlorparadinitrosobenzol verpufft bei 120—130°.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 287, 5.

auf meine Veranlassung unternommen hat, Mono- und Dioxim, während *m*-Mono- und *m*-Dibromtoluchinon von den Formeln



ersteres von Claus und Jackson¹⁾, letzteres von Claus und Hirsch²⁾ dargestellt, nur Monoxime liefern.

Freiburg i./Br., im November 1888.

Universitätslaboratorium.

610. L. Rügheimer: Ueber Hippuroflavin.

(Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.)

(Eingegangen am 28. November.)

Die Untersuchungen, die Ueberführung der Hippursäure in einen Isodichinolinabkömmling mit Hilfe von Phosphorpentachlorid betreffend, über welche ich vor längerer Zeit berichtet habe³⁾, gaben Anregung zu einer Reihe von Versuchen, welche die Auffindung eines bequemeren Weges zum Uebergang von der genannten Säure zu einem dem Isochinolin nahestehenden Körper bezweckten. Zwar führten diese Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele; indessen lieferten doch einige derselben Resultate, welche zu einer weiteren Bearbeitung einluden. Ueber einige dieser Resultate gestatte ich mir, in dieser und der nachfolgenden Abhandlung kurze Mittheilungen zu machen.

Behandelt man anstatt der Hippursäure den Hippursäureäthylester mit Phosphorpentachlorid und zwar in der Weise, dass 1 Mol. Ester mit 2 Mol. des Chlorids in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen vorsichtig unter allmählicher Steigerung der Temperatur erwärmt werden, so schmilzt zunächst der Ester und nach und nach löst sich das Phosphorpentachlorid unter Salzsäureentwicklung. Wird die so

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. II, 38, 326.

²⁾ J. Hirsch, Dissertation, Freiburg 1888.

³⁾ Diese Untersuchungen sind noch nicht vollständig abgeschlossen; ich bin mit der Weiterführung derselben zur Zeit noch in Gemeinschaft mit Herrn Stud. Saggau beschäftigt.

erhaltene gelbe bis gelbrothe Lösung noch warm in ein Einschlussrohr gefüllt und 8 Stunden lang auf 140° erhitzt, so erhält man nach dem Wiedererkalten eine mit ziemlich grossen, dunkelbraunen Krystallen durchsetzte, dunkel gefärbte Flüssigkeit. Steigert man die Temperatur, erhitzt man auf 160° , so entsteht zwar derselbe Körper, jedoch erscheint er tiefer gefärbt. Vermehrt man andererseits die Menge des Phosphorpentachlorids, indem man in das Einschlussrohr noch 4 g zu der wie oben erhaltenen Lösung bringt, so erhalten zwar die Krystalle ein reineres Aussehen, indessen ist die Ausbeute kleiner, und gleichzeitig zeigt die Bildung von Salmiak in diesem Falle, dass eine weitergehende Zersetzung stattgefunden hat.

Ich trug die nach dem Erhitzen im Rohr erhaltene Masse in Alkohol ein, in welchem die Krystalle ungelöst blieben, filtrirte nach dem Erkalten und wusch so lange mit Alkohol nach, bis deraelbe fast ungefärbt ablief. Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Aether so gut wie unlöslich. In heissem Eisessig löst sich der Körper in sehr geringer Menge und fällt nach dem Erkalten langsam in Form gelber, glänzender, kurzer Nadeln oder Säulen aus. Zur Reinigung durch Krystallisation eignet sich am besten Nitrobenzol. Zwar ist er auch in diesem Mittel sehr schwer löslich, aber immerhin in der Hitze so viel mehr als in der Kälte, dass er sich mit Vortheil daraus umkrystallisiren lässt. Man erhält ihn so in Form einer aus kleinen, glänzenden Kryställchen bestehenden gelben Masse. Ich nenne den Körper Hippuroflavin.

Das Hippuroflavin schmilzt beim Erhitzen auf 300° noch nicht; es fängt bereits unterhalb dieser Temperatur an, sich unter theilweiser Zersetzung dunkel zu färben. Beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt ein kleiner Theil in citronengelben Krystallen, während der andere Zersetzung erleidet.

Der Körper löst sich nicht in wässriger Natronlauge, von alkoholischer wird er beim Erwärmen unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Uebergiesst man ihn mit concentrirtem wässrigem Ammoniak, so nimmt dasselbe bald eine rothe Färbung an, und wird er mit Ammoniak 8—9 Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, so erhält man eine tief roth gefärbte Flüssigkeit, in welcher sich schwer lösliche Nadeln oder Säulen eines farblosen Körpers befinden.

Erhitzt man Hippuroflavin mit concentrirter Salzsäure, so wird es bereits bei 110° zersetzt. Es bildet sich Benzoëssäure neben Kohle und dunkel gefärbter Substanz.

Benzoëssäure bildet sich auch bei der Oxydation des Hippuroflavins, sowohl beim Erwärmen desselben mit übermangansaurem Kalium unter Zusatz von etwas Natronlauge, als auch bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.15 auf 130° . Eine

andere, mehrbasische aromatische wurde unter den Producten der Oxydation nicht aufgefunden. Bei kurzem Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Hippuroflavin nicht angegriffen.

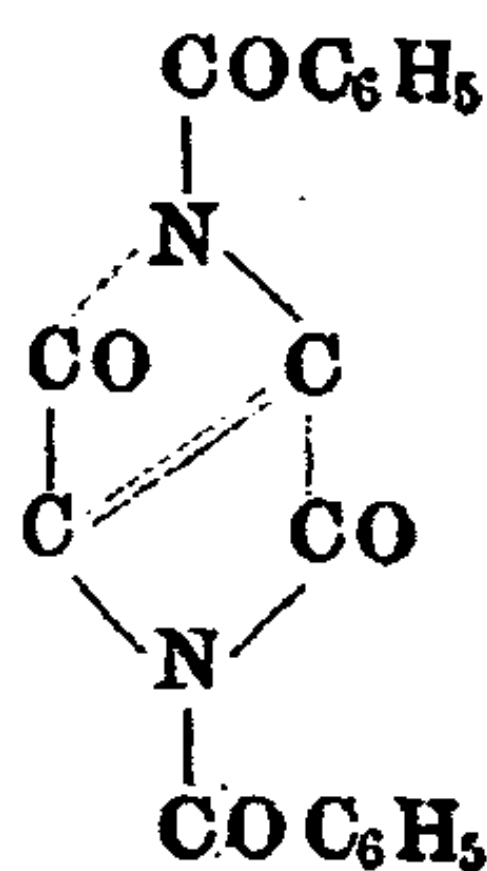
Kocht man Hippuroflavin längere Zeit mit Eisessig und Zinkstaub, filtrirt heiss und versetzt das Filtrat mit Wasser, so geht die entstehende gelbe Fällung zum Theil bei nachherigem Behandeln mit Aether in Lösung. Schüttelt man die ätherische Lösung mit etwas Natronlauge durch, so färbt sich diese braun und lässt auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure grün gefärbte Flocken fallen. Auch die ätherische Lösung, welche durch das Behandeln mit Natronlauge grün wird, lässt nach dem Verdunsten einen ebenso gefärbten Körper zurück.

Stellt man sich eine Lösung von Zinnchlorür in Eisessig unter Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure her, fügt etwas Hippuroflavin hinzu und erwärmt, so verschwindet dieses nach und nach, und man erhält eine farblose Lösung.

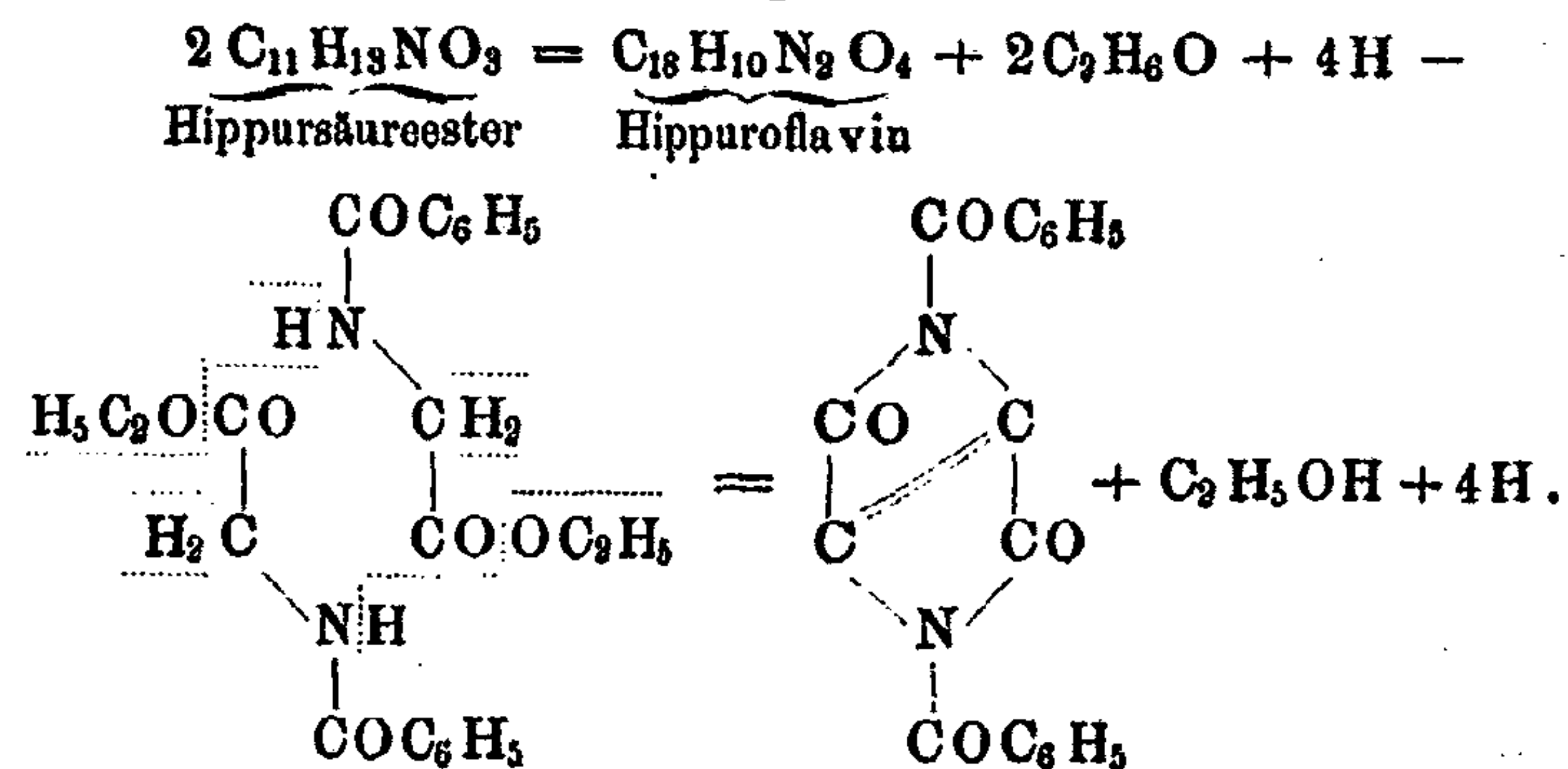
Was die Zusammensetzung des Hippuroflavins betrifft, so ist dasselbe chlorfrei, und die Analyse ergab Zahlen, aus welchen sich als einfachster Ausdruck die Formel $C_9H_5NO_2$ ergibt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	67.61	67.89	67.92 pCt.
H	2.94	3.35	3.15 »
N	—	9.04	8.80 »

Die leichte Abspaltung von Benzoësäure beim Erhitzen des Körpers mit Salzsäure, die Bildung derselben Säure und keiner anderen aromatischen bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zeigen, dass bei dem Uebergang des Hippursäureesters in Hippuroflavin das Benzoyl der Hippursäure intact geblieben ist. Daraus geht aber dann auch ohne Weiteres hervor, dass dem in Rede stehenden Körper die einfache Formel $C_9H_5CO.NC_2O$ schwerlich zukommen wird. Es muss für denselben ein höheres Moleculargewicht angenommen werden, wofür auch der hoch liegende Schmelzpunkt und die Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln spricht. Entstehung und Eigenschaften lassen die Formel

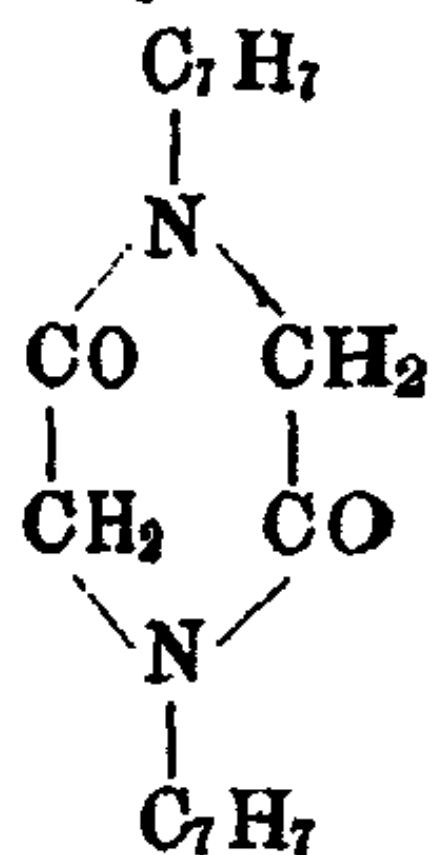


wahrscheinlich erscheinen. Die Entstehung aus Hippursäureester erklärt sich nach folgender Gleichung:

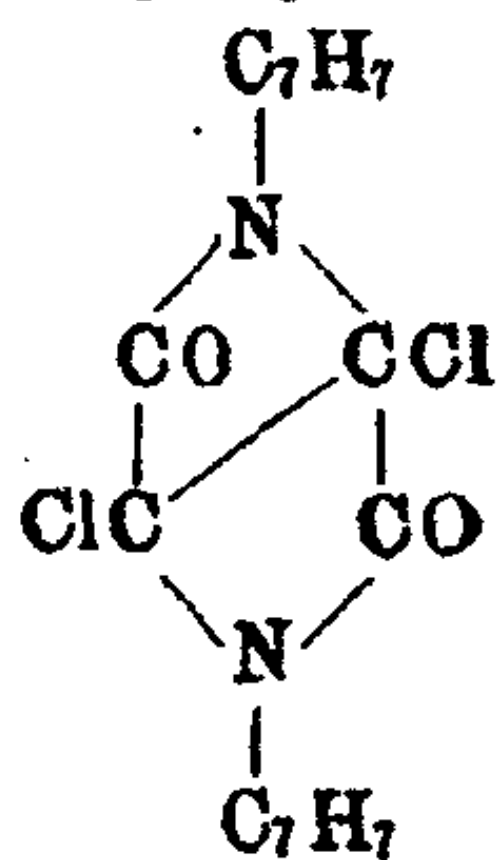


Der Wasserstoff wird unter dem Einfluss des Phosphorpentachlorids in Form von Salzsäure abgespalten.

Drückt die angenommene Formel in der That die Constitution des Hippuroflavins aus, so tritt dasselbe in Beziehung zu den Pyrazinen und Piperazinen, und gerade bei Körpern, welche unzweifelhaft zur letzteren Körperklasse gehören und zwei in Parastellung befindliche Carbonylgruppen besitzen, haben erst kürzlich Abenius und Widman¹⁾ nachgewiesen, dass leicht Wasserstoffabspaltung und hierdurch Bindung der beiden anderen im Piperazining in Parastellung befindlichen Kohlenstoffatome erzielt werden kann. Sie erhielten aus dem Di-*o*-tolyldiketopiperazin,



bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid den Körper



¹⁾ Diese Berichte XXI, 1664.

Das Hippuroflavin theilt mit den Chinonen die Eigenschaft, gelb gefärbt zu sein. Auch sein Verhalten erinnert in mancher Beziehung an dasjenige der genannten Körperklasse. Dem giebt die oben aufgestellte Formel Ausdruck. — Es könnte auffallen, dass der erwähnte chlorhaltige Körper von Abenius und Widman farblos ist, während er doch auch wie das Hippuroflavin die beiden in Parastellung befindlichen Carbonylgruppen besitzt und demselben auch im Uebrigen so ähnlich constituirt ist. Indessen zeigt eine nähere Betrachtung, dass das Hippuroflavin sich in der That von einem Körper ableitet, der die Zusammensetzung eines Chinons des Pyrazins besitzt. Das Pyrazin hat die Formel $C_4H_4N_2$ und daher ein von demselben sich ableitendes Chinon die Formel $C_4H_2N_2O_2$, und zu der gleichen Formel gelangt man, wenn man sich im Hippuroflavin die Benzoylgruppen abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt denkt, während der erwähnte Körper von Abenius und Widman sich von einem Körper $C_4H_4N_2O_2$ ableitet.

Kiel, im November 1888.

611. L. Rügheimer: Ueber einen Abkömmling des Tetrols und eine Synthese des Tribenzamidophloroglucins.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 28. November.)

Aus den schönen Untersuchungen von Claisen¹⁾ geht hervor, dass die Alkalialkoholate mit den Estern Verbindungen eingehen — ich erwartete, dass eine solche Verbindung zwischen Natriumäthylat und

Hippursäureäthylester, $C_6H_5CO NH-CH_2C \begin{matrix} \swarrow OC_2H_5 \\ \searrow OC_2H_5 \end{matrix}$, sich unter Ab-

ONa

spaltung von Alkohol und Eingriff der Seitenkette in den Benzolrest unter geeigneten Bedingungen umsetzen würde. Die Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester erfolgt indessen in anderer Weise.

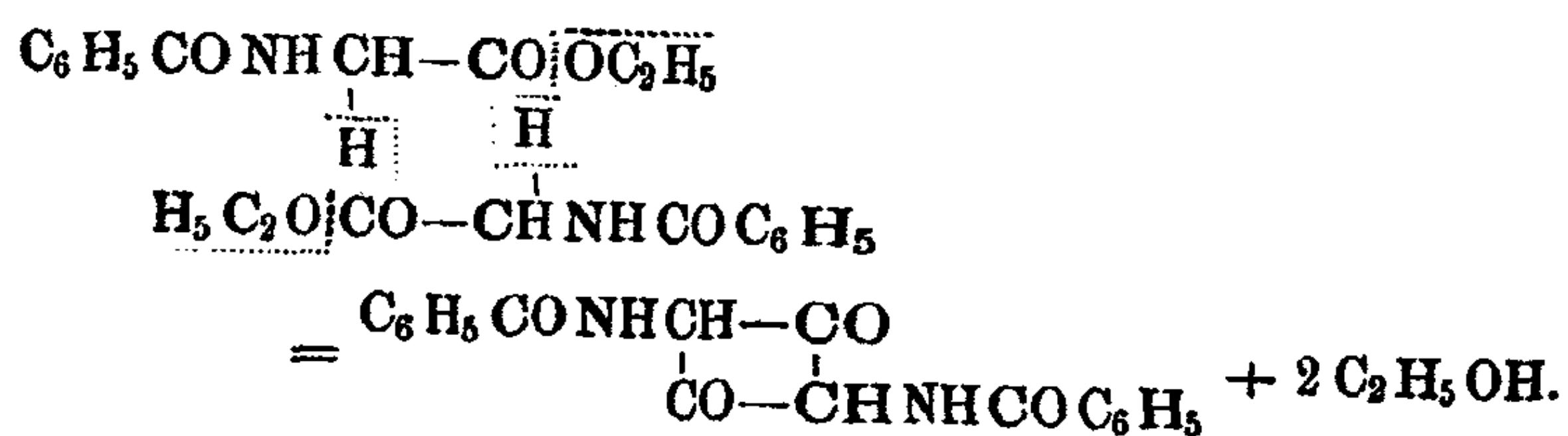
Erhitzt man 5 Theile Hippursäureester mit 4 Theile trockenem Natriumäthylat im Oelbad unter langsamer Steigerung der Temperatur schliesslich ca. 8 Stunden auf $160-170^\circ$, so destillirt Alkohol ab, und man erhält^o einen Rückstand, der sich durch Wasserzusatz in

¹⁾ Diese Berichte XX, 646.

die Natriumsalze zweier Verbindungen zerlegen lässt. Das Natriumsalz der einen dieser Verbindungen ist in der Natronhydrat haltigen Flüssigkeit, welche man durch den Wasserzusatz erhält, schwer löslich. Man filtrirt und wäscht das auf dem Filter bleibende Salz wiederholt mit Wasser aus.

Was zunächst die Säure dieses Salzes betrifft, so erhält man sie, wenn man die Natriumverbindung in kochendem Wasser löst, von einer kleinen Menge ungelöst bleibenden Oeles abfiltrirt und die noch warme Lösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt in Form eines bald krystallinisch erstarrenden Oeles.

Man filtrirt den Körper ab, wäscht mit Wasser aus und krystallisiert aus heissem Alkohol um, wobei man durch Filtration der heissen alkoholischen Lösung von einem meist in kleiner Menge entstehenden, in Alkohol sehr schwer löslichen, gelbgefärbten Körper trennt. Man erhält zu Rosetten vereinigte, oft ziemlich lange Nadeln. Analyse und Verhalten der Verbindung zeigen, dass sich an der Bildung derselben zwei Moleküle Hippursäureester betheilig haben unter Austritt von zwei Molekülen Alkohol und dass diese Reaction im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Der Körper enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser, wie die folgenden Resultate der Analyse zeigen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
C	65.25	65.26 pCt.
H	4.65	4.53 »

Er sintert, wenn krystallwasserhaltig, beim Erhitzen auf dem Wasserbade zusammen. Kleine Partikelchen schmelzen und erstarren nach dem Erkalten glasig.

Zur Krystallwasserbestimmung wurde der Körper zunächst bei 100° und sodann bei $108-110^\circ$ getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.45	2.72 pCt.

Analyse des wasserfreien Körpers:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$
	I.	II.	
C	67.42	67.45	67.09 pCt.
H	4.54	4.77	4.35 »

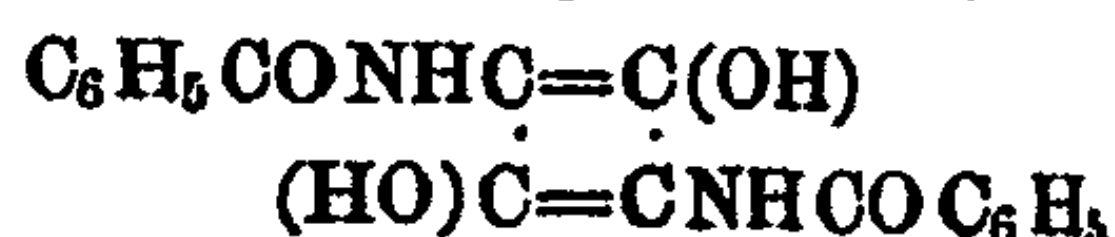
Der Körper schmilzt in wasserfreiem Zustand bei 137—138°. Er ist in heissem Alkohol ziemlich leicht, weniger in kaltem löslich. In heissem Benzol löst er sich sehr leicht und krystallisirt daraus in zu Drusen vereinigten Nadeln, deren Enden scharf abgegrenzt sind, zuweilen auch in Form dünner Säulen, welche sich z. Th. zu kleinen Platten verbreitern. Auch die lufttrocknen, aus Benzol erhaltenen Krystalle zeigen beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Erscheinung des Zusammensinters. Möglicherweise krystallisiren dieselben mit Krystallbenzol.

Der Körper zeigt eine charakteristische Reaction mit Eisenchlorid; die alkoholische Lösung wird durch solches violett gefärbt.

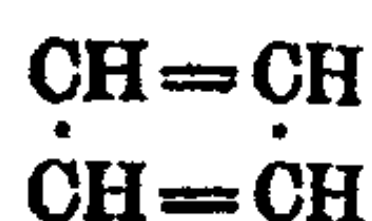
Er verhält sich wie eine starke Säure; er löst sich leicht in kohlensaurem Natron und in Ammoniak. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich. Man erhält eine Lösung desselben durch Behandeln des Körpers mit Barytwasser und nachheriges Entfernen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure. Beim Versetzen der einigermaßen concentrirten Lösung des Baryumsalzes mit salpetersaurem Silber fällt das Silbersalz, welches indessen sehr unbeständig ist und sich sofort dunkel färbt. Ueberlässt man die mit etwas salpetersaurem Silber versetzte Lösung des Baryumsalzes längere Zeit sich selbst, so setzt sich das sich ausscheidende Silber in Form eines Spiegels an die Gefässwand an.

Wird die mit Natriumäthylat und Jodäthyl versetzte alkoholische Lösung auf 100° erhitzt, so bildet sich eine Aethylverbindung. Ich erhielt sie als zähflüssiges Oel. Jedenfalls habe ich sie nicht in reinem Zustand in Händen gehabt, da ich vermthe, dass sie in solchem fest ist. Sie besitzt einen esterartigen, an Benzoësäureester erinnernden Geruch. Auch die Acetylgruppe scheint durch Behandlung des Körpers mit Essigsäureanhydrid eingeführt werden zu können.

Die oben beschriebenen Eigenschaften des in Rede stehenden Körpers lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass derselbe nicht Ketongruppen, sondern Hydroxylgruppen enthält, so dass ihm die Formel



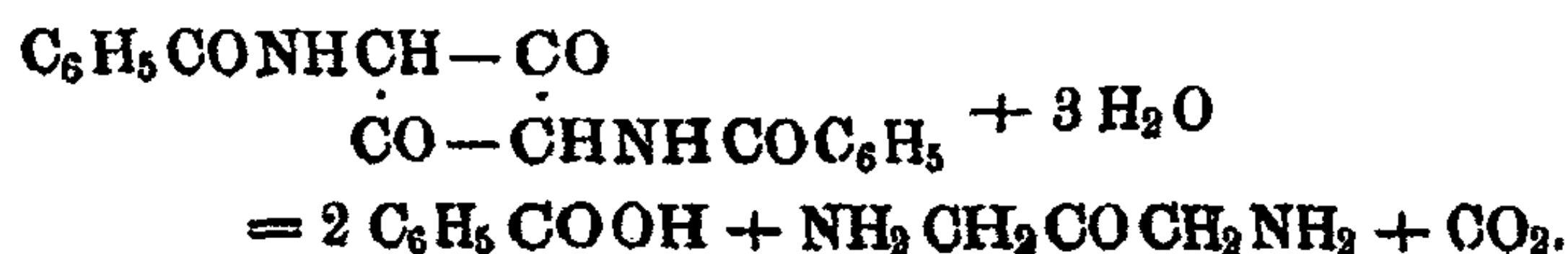
zuzuschreiben ist. Er erscheint danach als Abkömmling des dem Benzol analogen Kohlenwasserstoffs



mit 4 Kohlenstoffatomen, des Tetrols. Bei dem hohen Interesse, welches ein Vergleich dieses Kohlenwasserstoffs und seiner Abkömmlinge mit dem Benzol und seinen Derivaten in Anspruch nimmt, werde ich versuchen, durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den Acetessigester

und seine Homologe zu anderen Derivaten des Tetrols und womöglich dem Tetrol selbst zu gelangen.

Sprach das oben angeführte Verhalten des Dibenzamidodioxytetrols für das Vorhandensein von Hydroxylgruppen, so lässt sich andererseits sein Verhalten bei der Einwirkung von Säuren besser verstehen unter Annahme von Ketongruppen. Es zersetzt sich unter diesen Verhältnissen unter Bildung von Benzoësäure und Diamidoaceton:



Jedenfalls liegt hier ein ähnlicher Fall von Tautomerie vor wie beim Phloroglucin.

Man kann die Zersetzung des Dibenzamidodioxytetrols durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. Salzsäure vom spec. Gewicht 1.19 und 3 Vol. Wasser) am Rückflusskühler herbeiführen und die durch Ausschütteln mit Aether von der ausgeschiedenen Benzoësäure befreite Lösung unter Zusatz von Platinchlorid eindampfen. Dabei muss der neben dem Diamidoacetonplatinchlorid entstehende Platinsalmiak durch Auslesen der Krystalle des ersteren, resp. fractionirte Krystallisation aus Wasser abgetrennt werden. Diamidoacetonplatinchlorid ist in Wasser ziemlich leicht, namentlich leicht in heissem löslich.

Besser gelingt die Zersetzung durch Kochen des Dibenzamidodioxytetrols mit der 8 fachen Menge eines Gemisches aus gleichen Gewichtstheilen reiner Schwefelsäure, Eisessig und Wasser. Man erhitzt, bis das nach einiger Zeit als Oel in der Flüssigkeit schwimmende Dibenzamidodioxytetrol vollständig in Lösung gegangen ist, setzt das Kochen noch einige Minuten fort, lässt erkalten und schüttelt zur Entfernung der Benzoësäure mehrmals mit Aether durch. Die bleibende Flüssigkeit versetzt man mit ziemlich viel Alkohol und schliesslich noch mit Aether.

Das schwefelsaure Diamidoaceton scheidet sich dabei ölig aus und setzt sich nach und nach als zähflüssige Masse an die Gefässwände an. Man giesst die klar gewordene Lösung ab, nimmt den Rückstand in wenig Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure auf, filtrirt und versetzt die klare Lösung mit einer concentrirten Platinchloridlösung. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelroth und nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung von Krystallen. Sie werden durch Umkrystallisiren aus mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser gereinigt.

Das Diamidoacetonplatinchlorid krystallisirt in Form orange-farbener, schmaler, schief abgeschnittener Tafeln. Denselben war eine sehr kleine Menge eines undeutlicher krystallisirenden Platinsalzes bei-

gemengt, welche sich erst nach längerem Stehen der Lösung abschied. Ob das Diamidoacetoneplatinchlorid unter verschiedenen Verhältnissen verschieden krystallisiert oder ob eine geringe Verunreinigung mit dem Platinsalz einer anderen Base vorlag, muss dahingestellt bleiben.

Das Diamidoacetoneplatinchlorid verliert auf dem Wasserbade seinen Glanz und färbt sich hellgelb. Für die Analyse wurde es bei 120—122° getrocknet.

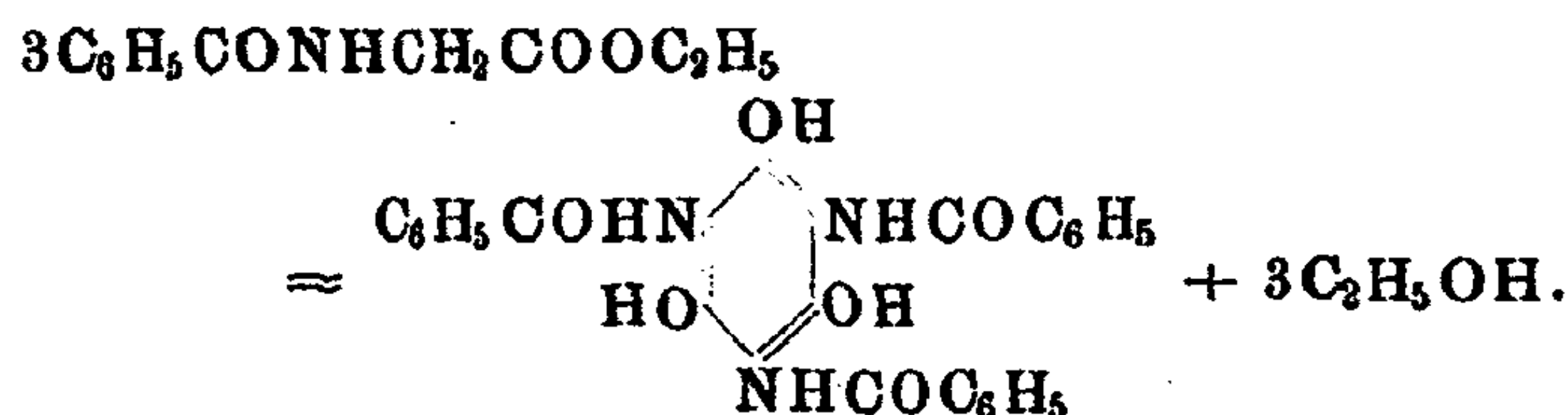
Analyse:

	Gefunden			für CO	Berechnet
	I.	II.	III.		$\left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \end{array} \right\rangle \cdot \text{PtCl}_4$
Pt	39.15	38.73	39.42		39.12 pCt.
C	—	—	6.95		7.24 »
H	—	—	2.30		2.01 »

Für die Bestimmungen I und II war das Material mit Hilfe von Salzsäure, für III mit Hilfe von Schwefelsäure dargestellt.

Das Dibenzamidodioxytetrol wurde auch bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf Hippursäureester erhalten. Auf die ätherische Lösung des Esters wirkt das Metall selbst beim Kochen nicht ein, wohl aber zersetzt es den Ester bei höherer Temperatur. Ich habe die Reaction im Oelbade bei 160—170° ausgeführt.

Was nun den anderen Körper betrifft, der sich neben dem Dibenzamidodioxytetrol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester bildet und dessen Natriumsalz beim Versetzen der Reactionsmasse mit Wasser in Lösung geht, so wurde er durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Es ist kaum zweifelhaft, dass er in ganz ähnlicher Weise, wie das Dibenzamidodioxytetrol aus zwei Molekülen, aus drei Molekülen Hippursäureester unter Abspaltung von drei Molekülen Alkohol entstanden und als Tribenzamidophloroglucin zu betrachten ist:



Wie nach v. Baeyer¹⁾ Malonsäureester, d. h. äthylcarboxylirter Essigester, unter dem Einfluss von Natriumäthylat in dreifach äthylcarboxylirtes Phloroglucin übergeht, so entsteht in jenem Falle aus Hippursäureester, d. h. benzamidirtem Essigester, dreifach benzamidirtes Phloroglucin.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3454.

Das Tribenzamidophloroglucin ist in Wasser, selbst in heissem, sehr schwer löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, nicht löslich in Aether. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen Nadelchen. Seine alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, auf Zusatz von etwas mehr Eisenchlorid grün gefärbt. Es verhält sich wie eine starke dreibasische Säure.

Das aus Wasser umkrystallisirte Tribenzamidophloroglucin enthält nach vorsichtigem Trocknen auf dem Wasserbade noch $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser, wie aus folgender Analyse hervorgeht:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{21}N_3O_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$
C	63.42	63.53 pCt.
H	5.24	4.71 »

Die krystallwasserhaltige Verbindung schmilzt bei $153.5-158.5^\circ$ (uncorr.). Das Krystallwasser lässt sich nicht aus dem Gewichtsverlust beim Erwärmen bestimmen, da der Körper schon bei mässig hohen Temperaturen neben dem Wasser Benzoësäure verliert. Schon beim Erwärmen auf stark kochendem Wasserbade tritt der Geruch nach Benzoësäure auf. Die Untersuchung des beim Erhitzen entstehenden Körpers ist noch nicht abgeschlossen.

Dass übrigens das Wasser nicht zum Molekül der Verbindung gehört, sondern in Form von Krystallwasser vorhanden ist, geht aus der Analyse des Bleisalzes hervor. Man erhält dasselbe durch Bereitung des Kalksalzes mit Hilfe von kohlensaurem Kalk, starkes Einengen der Lösung auf dem Wasserbade und Versetzen derselben nach dem Erkalten mit essigsauerm Blei. Das Bleisalz scheidet sich als weisser, in kaltem Wasser schwer, wenn auch nicht unlöslicher Niederschlag ab. Es wurde durch sehr häufiges Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt, zunächst durch Liegen an der Luft und schliesslich durch Erwärmen auf dem Wasserbade getrocknet.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{27}H_{18}N_3O_6)_2Pb_3$
Pb	39.78	39.21 pCt.

Das Kalksalz des Tribenzamidophloroglucins ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso das Baryumsalz. Auch das Silbersalz ist leicht löslich. Nur in der sehr concentrirten Lösung des Kalksalzes entsteht auf Zusatz von salpetersauerm Silber ein weisser Niederschlag, der aber schon nach wenigen Augenblicken sich schwärzt.

Wird die Lösung des Kalksalzes unter Zusatz von essigsauerm Kupfer erwärmt, so tritt Abscheidung von Kupferoxydul ein. Versetzt man die kalte Lösung des Kalksalzes mit essigsauerm Kupfer, so entsteht ein Niederschlag, der nach 24 stündigem Stehen unter

der Flüssigkeit abfiltrirt, gut ausgewaschen und, nachdem er ebenso wie das Bleisalz getrocknet worden war, analysirt wurde.

	Gefunden	Ber. für $(C_{27}H_{18}N_3O_6)_2Cu_5$
Cu	29.96	28.32 pCt.

Aus der Analyse geht hervor, dass das Kupferoxydsalz des Tribenzamidophloroglucins vorlag, verunreinigt durch eine kleine Menge Kupferoxydul. Das Salz besitzt eine hellgrüne Farbe.

Ist es nach dem Vorhergehenden auch kaum mehr zweifelhaft, dass der sich neben Dibenzamidodioxytetrol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester bildende Körper Tribenzamidophloroglucin ist, so soll doch noch versucht werden, denselben in Phloroglucin überzuführen.

Kiel, im November 1888.

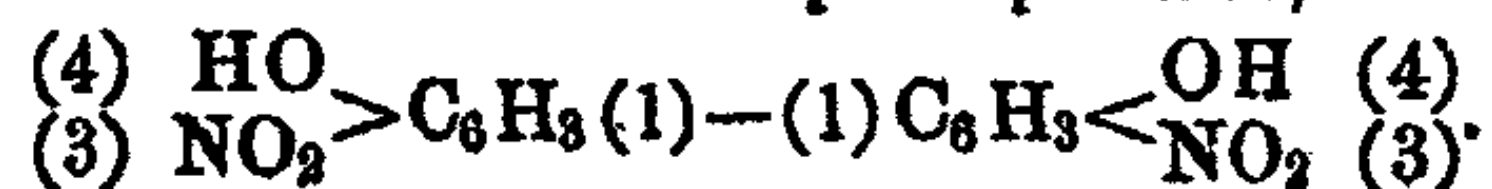
612. E. Kunze: Ueber Nitroparadiphenole.

[Mitgetheilt von R. Möhlau.]

(Eingegangen am 26. November 1888.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Schmitt habe ich eine Untersuchung der bei der Nitrirung des *p*-(γ -)Diphenols auftretenden Producte begonnen; ich erlaube mir, über die Resultate derselben im Folgenden kurz zu berichten, da ich die Arbeit zu unterbrechen genöthigt bin.

1. *m*-Dinitro-*p*-diphenol,



Diese Verbindung bildet sich, wenn eine Lösung von *p*-Diphenol in Eisessig mit der zur Entstehung eines Dinitroderivates nöthigen Menge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.45 bei 20–100° versetzt wird. Sie krystallisirt aus Eisessig in braunen Nadeln oder Warzen vom Schmelzpunkt 272°.

	Ber. für $C_{12}H_8N_2O_6$		Gefunden	
C	52.17	52.00	—	— pCt.
H	2.90	3.30	—	— „
N	10.14	—	10.16	10.35 „

Bei der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure erhält man nach dem Ausfällen des Zinns und Versetzen der heissen wässerigen Lösung der salzsauren Salzes mit Ammoniak das

m-Diamido-*p*-diphenol,



in Form farbloser Blättchen, die beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
N	12.96	13.11 pCt.

Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln oder Warzen,

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8(\text{OH})_2(\text{NH}_2)_2(\text{HCl})_2$	Gefunden
Cl	24.57	24.30 pCt.

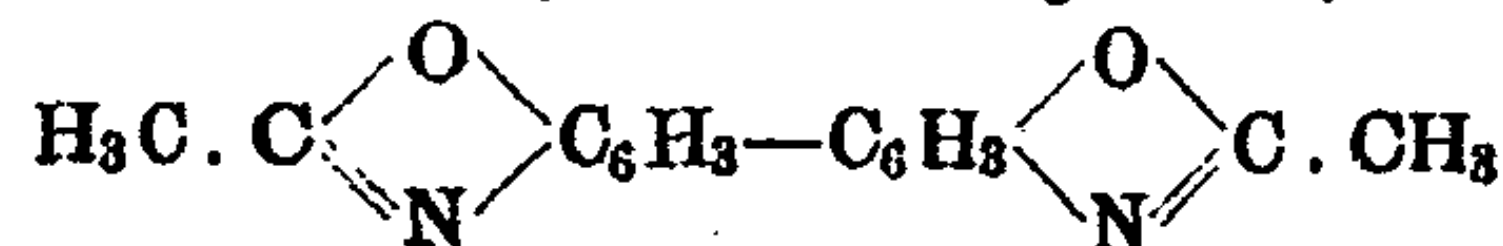
Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sich das Diamidodiphenol in das in weissen Nadeln krystallisirende, bei 225° schmelzende

Tetraacetyldiamidodiphenol.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{COCH}_3)_4$	Gefunden
C	62.50	62.61 — pCt.
H	5.21	5.40 — „
N	7.29	— 7.50 „

welches oberhalb dieser Temperatur unter Abspaltung von Essigsäure in das

Diäthyldiamidodiphenol,



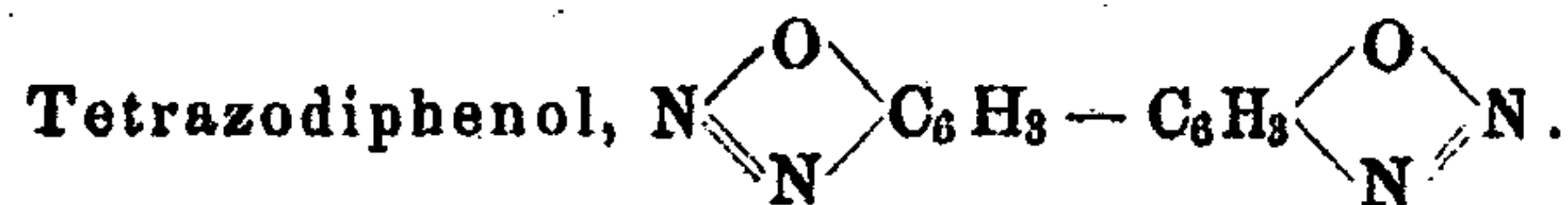
übergeht. Letzteres bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt 193°.

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	72.72	72.32 — pCt.
H	4.55	4.48 — „
N	10.60	— 10.88 „

Aus der Existenz dieser Verbindung folgt für die Constitution des Diamido- bzw. Dinitro-*p*-diphenols die benachbarte Stellung der Amido- bzw. Nitrogruppe zum Hydroxyl und die Metastellung derselben zu der die Benzolkerne verbindenden Kohlenstoffkettung.

Das Diamidodiphenol ist durch nachstehende Reactionen weiter charakterisirt. In alkoholisch-ammoniakalischer Lösung nimmt es eine intensiv grüne Färbung an. Diese offenbar auf einem Oxydationsprocess (s. unten) beruhende Erscheinung ist vermuthlich durch Elimination der beiden Hydroxylwasserstoffatome und Bildung eines Diamidodiphenylchinons bedingt. Leider ist mir die Isolirung desselben nicht gelungen.

Durch Diazotiren des salzsauren Diamidodiphenols mittelst Natriumnitrit entsteht das in rothen Nadeln krystallisirende



Dasselbe löst sich, frisch bereitet, in Salzsäure mit rother Farbe auf und fällt auf langsamen Zusatz von Ammoniak unverändert wieder aus.

	Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden	
C	60.50	60.30	— pCt.
H	2.52	2.82	— „
N	23.52	—	23.62 „

Die Lösung in Salzsäure liefert auf Zugabe der berechneten Menge Zinnchlorür das in feinen weissen Nadeln krystallisirende salzsaure Salz des



welch' letzteres auf Zugabe von Ammoniak zur wässrigen Lösung des ersteren in Form farbloser Krystallfitter vom Schmelzpunkt 140° (dabei zersetzt es sich total) erhalten wird. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte.

Die Analyse des Hydrazins ergab mit den von der Theorie verlangten nicht vollständig übereinstimmende Werthe. Dass ihm jedoch obige Zusammensetzung thatsächlich zukommt, liess sich durch das Condensationsproduct feststellen, welches dasselbe mit Aceton eingeht.

Wird die verdünnte klare wässrige Lösung des salzsauren Diphenoldihydrazins mit Aceton bis zur beginnenden Trübung versetzt, so fallen alsbald farblose, anscheinend rhombische Krystallblättchen des

Di-aceton-diphenoldihydrazons

vom Schmelzpunkt 200° aus. Dasselbe ist unlöslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ammoniak, leicht löslich in Natronlauge.

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$	Gefunden
C	66.26	66.15 pCt.
H	6.75	6.99 „

Aehnliche Verbindungen liessen sich mit Acetessigester, Brenztraubensäure, Benzaldehyd und Salicyldehyd erhalten.

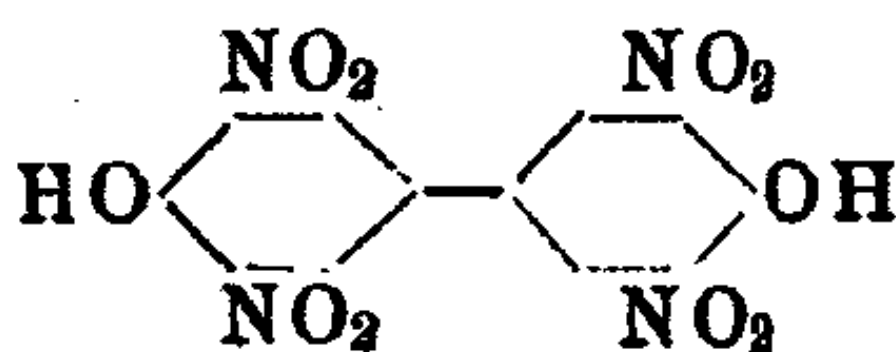
2. Tetranitrodiphenol.

Reines *p*-Diphenol wie auch *m*-Dinitro-*p*-diphenol wird in Eisessiglösung durch Salpetersäure, selbst wenn dieselbe in einem grossen Ueberschuss vorhanden ist, in Tetranitrodiphenol übergeführt. Dasselbe krystallisirt in gelben Nadeln und ist identisch mit dem von

Caro, Griess und Schmidt und Schultz¹⁾ durch Nitriren des *p*-Diphenols oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzidin gewonnenen Nitroproduct vom Schmelzpunkt 220°.

Ber. für C ₁₂ H ₄ (OH) ₂ (NO ₂) ₄		Gefunden	
C	15.30	15.49	— pCt.
H	1.64	1.98	— »
N	15.30	—	15.49 »

Zwei von den vier in ihm enthaltenen Nitrogruppen sind auf die beiden Benzolkerne vertheilt und befinden sich, wie oben gezeigt wurde, in benachbarter Stellung zu den Hydroxylen. Dass die gleiche Annahme auch für die beiden anderen Nitrogruppen gilt und diesem Tetranitrodiphenol demnach das Constitutionsschema



entspricht, bleibt noch nachzuweisen. Zinn und Salzsäure reduciren es zu

Tetraamido-*p*-diphenol, C₁₂H₄(NH₂)₄(OH)₂,

welches aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Ammoniumsulfid in weissen Nadeln gefällt wird, die, gleich dem *m*-Diamido-*p*-diphenol, beim Erhitzen verkohlen, ohne zu schmelzen.

Ber. für C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂		Gefunden	
N	22.76	22.78	pCt.

Das salzsaure Salz C₁₂H₁₄N₄O₂(HCl)₂ enthielt

	Berechnet	Gefunden	
Cl	36.22	35.94	pCt.

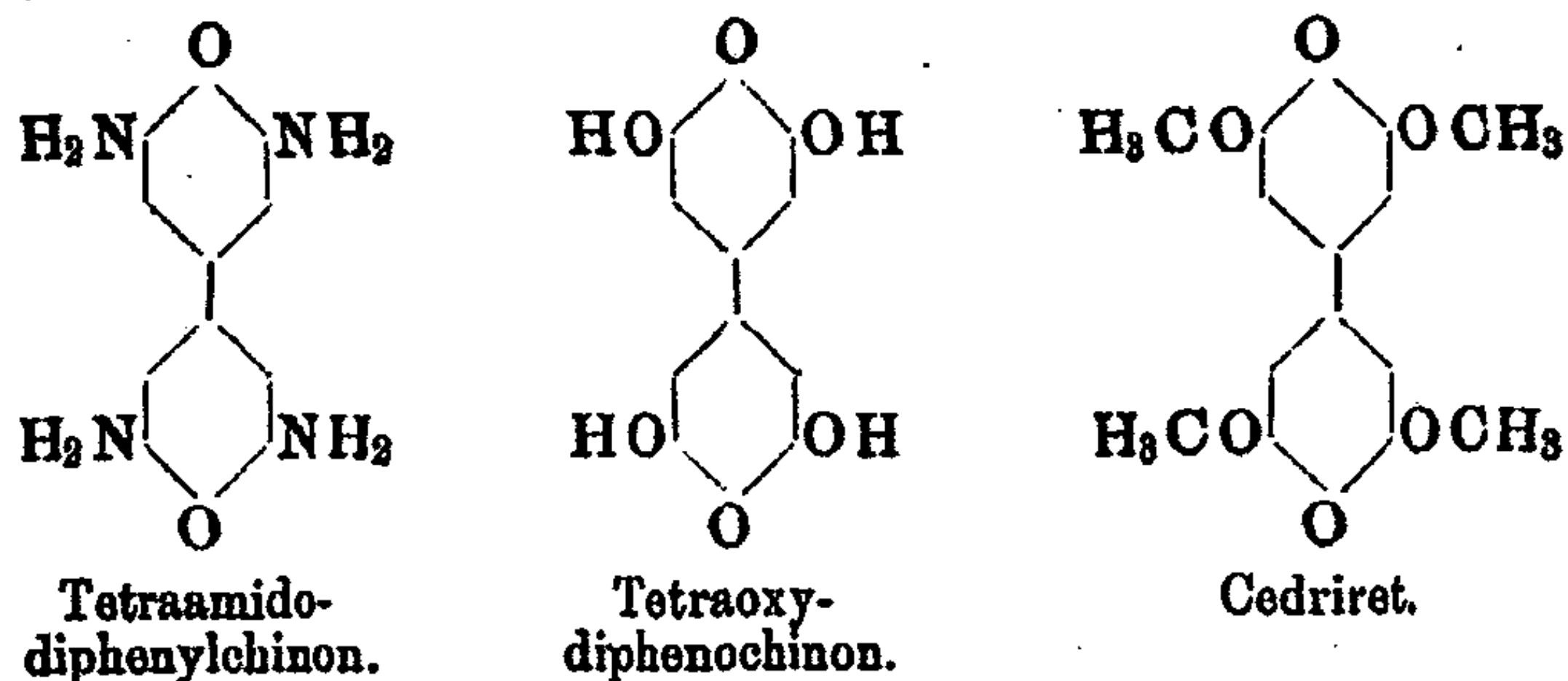
Die Base ist Oxydationseinflüssen gegenüber äusserst empfindlich; schon an der Luft bläut sie sich und löst sich dann in Alkohol mit intensiv violetter Farbe. Man erhält dieses Oxydationsproduct in blauschwarzen, bronzeglänzenden Nadeln, wenn durch die alkoholisch-ammoniakalische Lösung der Base längere Zeit Luft geleitet wird.

Die Analyse der aus viel Alkohol umkrystallisirten Substanz ergab, dass dieselbe aus dem Tetraamidodiphenol durch Abspaltung zweier, nicht vierer Wasserstoffatome entsteht.

	Berechnet		Gefunden	
	für C ₁₂ H ₁₀ N ₄ O ₂	für C ₁₂ H ₁₂ N ₄ O ₂		
C	59.5	59.2	59.36	59.04 — — pCt.
H	4.1	4.9	5.37	5.16 — — »
N	28.1	22.95	—	— 22.91 22.95 »

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 207, 335.

Es bleibt weiterer Untersuchung vorbehalten nachzuweisen, ob in ihr das basische Analogon des von Liebermann ¹⁾ erhaltenen Tetraoxydiphenochinons vorliegt, und ob sich eine Beziehung zum Tetramethyläther des letzteren, dem Cedriret, feststellen lassen wird.



Dresden, im November 1888.

Organ.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

**618. Alfred Einhorn und Otto Klein:
Ueber die Einwirkung von Säurechloriden auf den
salzsauren Ecgoninmethylester.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. November.)

In der Nachschrift zu seiner unlängst in diesen Berichten erschienenen Abhandlung: »Ueber ein Nebenalkaloïd des Cocaïns, das Isatropylcocaïn«²⁾ giebt C. Liebermann an, dass es ihm in Gemeinschaft mit Giesel, entgegen den Angaben von Merck, gelungen sei

¹⁾ Diese Berichte IX, 1887.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2342. In dieser Abhandlung giebt Hr. Professor Liebermann an, dass das von ihm aus dem Isatropylcocaïn erhaltene Anhydroecgonin alle von mir angegebenen Eigenschaften des aus Cocaïn dargestellten Anhydroecgonins bis auf die Leichtlöslichkeit in Alkohol theilt. Nach meinen Erfahrungen gelingt es leicht 1 g dieser Substanz in ca. 7½ g gewöhnlichem (nicht absolutem) Alkohol beim Erwärmen aufzulösen, während 1 g salzsaures Ecgonin, welches früher als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Anhydroecgonins diente, mehr als 93 g Alkohol zur Lösung bedarf. In der mir während des Druckes dieser vorläufigen Mittheilung zugegangenen neuen Arbeit der HHrn. Liebermann und Giesel (diese Berichte XXI, 3196) »Ueber eine neue technische Darstellungsart und theilweise Synthese des

Ecgonin in Benzoylecgonin zu verwandeln und dass man auf diesem Wege, und mit Zuhilfenahme der von dem Einen von uns angegebenen Esterificirungsmethode vielleicht auch bald technisch vom Ecgonin zum Cocaïn wird gelangen können, eine Aufgabe, welche auch wir uns schon vor längerer Zeit stellten und die wir, wie im folgenden gezeigt werden soll, in der Weise gelöst haben, dass wir den umgekehrten Weg einschlugen und zuerst das Ecgonin esterificirten und hernach den Ecgoninester durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Cocaïn überführten, eine Methode, welche so befriedigende Ausbeuten gewährt, dass sie schon seit längerer Zeit auf unsere Veranlassung in der chemischen Fabrik von C. F. Boehringer & Söhne in Mannheim in Gebrauch ist.

Es lag nahe ausser dem Benzoylchlorid auch andere Säurechloride auf den Ester einwirken zu lassen und sind wir dabei in der That zu einer Reihe neuer Cocaïn ähnlicher Alkaloïde gelangt, deren Untersuchung allerdings noch nicht abgeschlossen ist ¹⁾.

Salzsaurer Ecgoninmethylester,
 $C_5H_9N(CH_3).H_3.CHOH-CH_2.COOCH_3.HCl.$

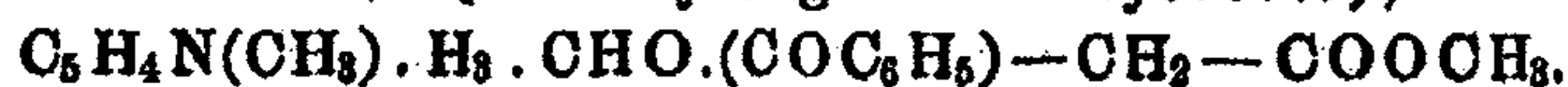
Leitet man in die methylalkoholische Lösung von salzsaurem Ecgonin so lange trocknes Salzsäuregas ein bis die Flüssigkeit, welche im Verlauf der Reaction heiss wird, sich wieder abgekühlt hat, erwärmt unter Rückfluss noch etwa 1 Stunde und engt die Flüssigkeit nun ein, so kann man aus der wässrigen Lösung des Rückstandes mit Soda den Ester in Freiheit setzen, der sich durch Extraction mit Aether u. s. w. isoliren lässt und wieder in das Chlorhydrat übergeführt wird, übrigens scheidet sich aus der mässig eingeeengten alkoholischen Lösung des Reactionproductes das salzsaure Salz des Ecgoninmethylesters auch schon direct ab und wird beim Umkrystallisiren aus Alkohol in prächtigen, durchsichtigen, krystallwasserhaltigen Prismen erhalten, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen und bei der Analyse die verlangten Werthe geben.

Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3.HCl + H_2O$	Gefunden
H ₂ O 7.10	7.15 pCt.
Ber. für $C_{10}H_{17}NO_3.HCl$	Gefunden
C 50.95	51.08 pCt.
H 7.64	7.78 „
Cl 15.07	14.58 „

Cocaïns«? wird die Behauptung aufgestellt, dass das Benzoylecgonin einige Grade höher, als ich angegeben haben soll, schmilzt, wodurch ich mich veranlasst sehe zu erklären, dass ich überhaupt niemals Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung gemacht habe. Einhorn.

¹⁾ Ueber diese Substanzen hat der Eine von uns bereits in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Aachen am 17. Nov. berichtet.

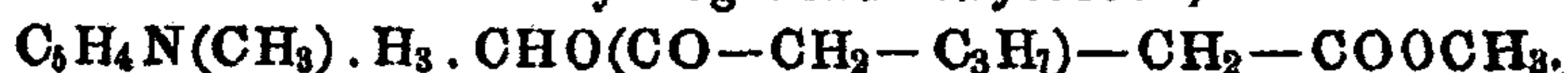
Cocaïn (Benzoylëgoninmethylester),



Erhitzt man gleiche Gewichtstheile salzsauren Ecgoninmethylesters und Benzoylchlorid einige Stunden auf dem Wasserbad bis dieselben zu einer homogenen Masse geschmolzen erscheinen und die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat und trägt das Rohproduct in heissen flüssigen Zustand in Wasser ein, so scheidet sich Benzoëssäure ab, während in der wässrigen Lösung sich nun Cocaïn vorfindet. Man fällt dasselbe mit Ammoniak oder kohlen sauren Alkalien aus und krystallisirt es aus Alkohol um, es schmilzt dann bei 98° und zeigt alle Eigenschaften des natürlich vorkommenden Alkaloïds.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}NO_4$	Gefunden
C	67.33	67.02 pCt.
H	6.9	6.52 »

Isovalerylëgoninmethylester,

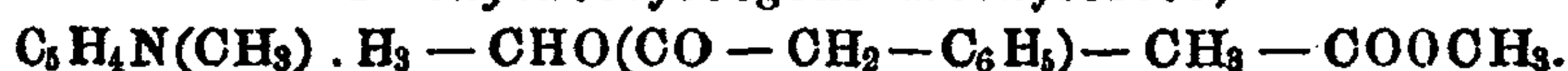


Beim Erwärmen gleicher Gewichtstheile salzsauren Ecgoninmethylesters und Isovalerylchlorid bei Wasserbadtemperatur findet mit ausserordentlicher Leichtigkeit eine Einwirkung statt, die in der Regel schon nach einer viertel Stunde beendet ist, versetzt man hierauf die Reaktionsmasse direct mit Sodalösung, so fällt der Isovalerylëgoninmethylester ölig aus und es ist uns bis jetzt noch nicht gelungen denselben zum Erstarren zu bringen, trotzdem wir sein salzsaures, bromwasserstoffsäures und jodwasserstoffsäures Salz in schön krystallisirtem Zustand erhielten als wir die alkoholische Lösung des Esters mit den Halogenwasserstoffsäuren neutralisirten und im Vacuum verdunsten liessen.

Giebt man zur Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz des Isovalerylëgoninmethylesters in grossen Blättchen aus, die bei 100° getrocknet und dann der Analyse unterworfen wurden.

	Ber. für $(C_{15}H_{25}NO_4)_2H_2PtCl_6$	Gefunden
C	36.92	36.46 pCt.
H	5.33	5.5 »

Phenylacetylëgoninmethylester,

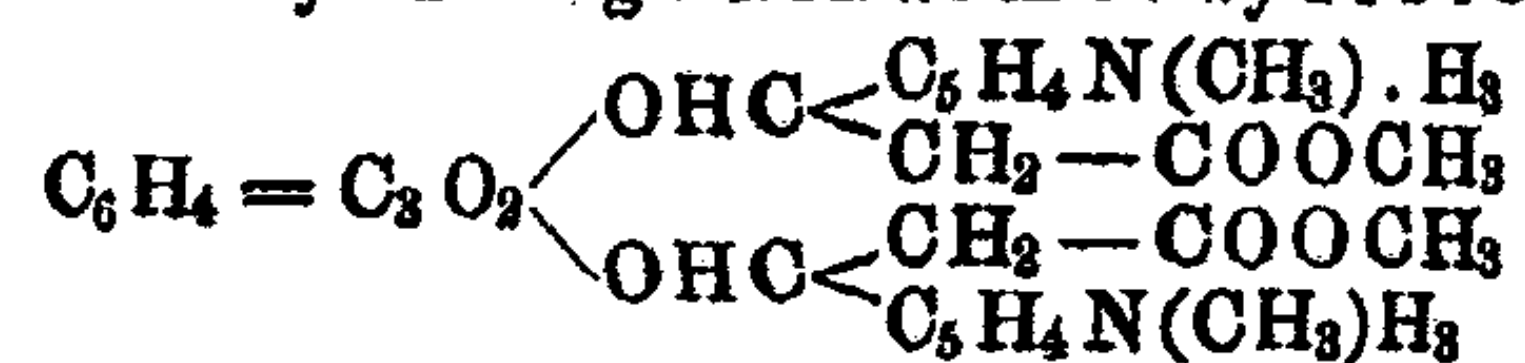


Wenn man Phenylëssigsäurechlorid mit dem Chlorhydrat des Ecgoninmethylesters bei 100° zusammenbringt, so vollzieht sich nach einigen Stunden in der beim Cocaïn angegebenen Weise die Reaction und man gelangt nach dem Eintragen des Rohproductes in Wasser und Ausfällen mit Soda zu einem Oel, welches ebenfalls keine Neigung

zum Festwerden besitzt, obwohl es mit Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure Salze giebt, die aus absolutem Alkohol sehr schön krystallisiren. Dass die Verbindung wirklich der Phenylacetylcogoninmethylester ist, bestätigt die Analyse des Platindoppelsalzes, welches aus der Lösung des Oels in Salzsäure auf Zusatz von Platinchlorid krystallinisch ausfällt und aus Wasser umkrystallisirt werden kann.

Ber. für $(C_{18}H_{23}NO_4)_2H_2PtCl_6$		Gefunden
C	41.41	41.59 pCt.
H	4.6	4.87 »

o-Phtalyldiegonindimethylester,



Diese Substanz bildet sich bei mehrstündigem Erwärmen von salzsaurem Ecgoninmethylester mit *o*-Phtalylchlorid auf dem Wasserbad und kann nach dem Eintragen des Einwirkungsproductes in Wasser aus der von der entstandenen Phtalsäure befreiten Lösung mit Alkalien in Floeken ausgefällt werden, die sich beim Rühren zu einem Harzkuchen vereinigen. Löst man denselben in Alkohol auf, so kann man auf Zugabe von Wasser die neue Verbindung als Oel, welches jedoch bald krystallinisch erstarrt, ansfällen.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

Ber. für $C_{23}H_{36}N_2O_8$		Gefunden
C	63.63	64.12 pCt.
H	6.81	6.51 »

Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes des *o*-Phtalyldiegonindimethylesters, scheidet sich das Platindoppelsalz in Blättchen ab, die man aus Wasser umkrystallisiren kann.

Ber. für $C_{23}H_{36}N_2O_8 \cdot H_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	20.73	21.21 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz dieses Esters krystallisirt aus Alkohol ebenfalls in Blättchen.

Die physiologische Untersuchung der hier beschriebenen Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen, jedoch sei schon jetzt erwähnt, dass der Phtalyldiegonindimethylester ähnliche Wirkungen, wie das Cocaïn besitzt. Ueber das Verhalten der übrigen Verbindungen soll in Zusammenhang mit anderen Säure substituirtten Ecgoninestern, welche wir noch darzustellen beabsichtigen, demnächst berichtet werden.

Aachen und Waldhof bei Mannheim, im November 1888.

614. J. W. Brühl: Apparat zur fractionirten Destillation
im Vacuum.

(Eingegangen am 28. November.)

Unter den bisher beschriebenen Vorrichtungen zur continuirlichen, fractionirten Destillation bei vermindertem Druck leiden die meisten an zwei Uebelständen. Gewöhnlich hat das Destillat einen durchbohrten Glashahn zu passiren, welcher ohne Schmiermittel nicht hinreichend gedichtet werden kann. Ferner findet man in der Regel die lästige Einrichtung, dass während der Destillation die zu wechselnden Vorlagen von dem haltenden Stopfen abzunehmen, beziehungsweise luftdicht an denselben anzuschliessen sind. Diese Nachtheile werden vermieden, wenn man sich eines zu evacuierenden Gefässes bedient, welches sämtliche Recipienten enthält, die durch irgend eine Vorrichtung sich an dem Destillationsrohr vorbei bewegen lassen. Der von Konowalow ¹⁾ angegebene und der von Gorboff und Kessler ²⁾ modificirte, sowie der kürzlich von Billeter ³⁾ beschriebene Apparat suchen diesen Gedanken zu verwirklichen. Seit einiger Zeit ist in meinem Laboratorium ein von mir construirter Apparat im Gebrauch, der, auf demselben Princip beruhend, durch vielfache Erfahrung als wirklich zweckentsprechend befunden worden ist. Fig. I stellt ein Exemplar in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse dar.

Der bei *a* zu evacuierende, einerseits offene und mit abgeschliffenem Rande versehene Glascylinder *A* ist durch den aufgeschliffenen Deckel *B* verschliessbar. In den seitlichen Tubulus *b* desselben ist mittelst Kautschukstopfens das Destillationsrohr *c* eingepresst. Der centrale Tubulus *d* wird von dem mit Griff versehenen Glasstabe *e* durchsetzt, dessen Dichtung ebenfalls mittelst eines Kautschukstopfens geschieht. Dieser Glasstab reicht fast bis zum Boden des Cylinders *A* und ist in einiger Entfernung vom unteren Ende durchbohrt. In die Bohrung ist ein Stift eingelassen, an welchen mittelst Bayonnetteverschlusses der Recipientenhalter angehängt werden kann. Dieser, aus Ebonit angefertigt, besteht aus einer Hülse *f*, an welcher die Scheiben *g* und *h* befestigt sind. In die kreisförmigen Ausschnitte werden die als Recipienten dienenden Probirgläser eingesetzt.

Der Bayonnetteverschluss, bestehend aus oben eingeschlitzter Hülse *f* und mit Stift *i* versehenem Glasstab *e* ist in Fig. II besonders und in natürlicher Grösse dargestellt.

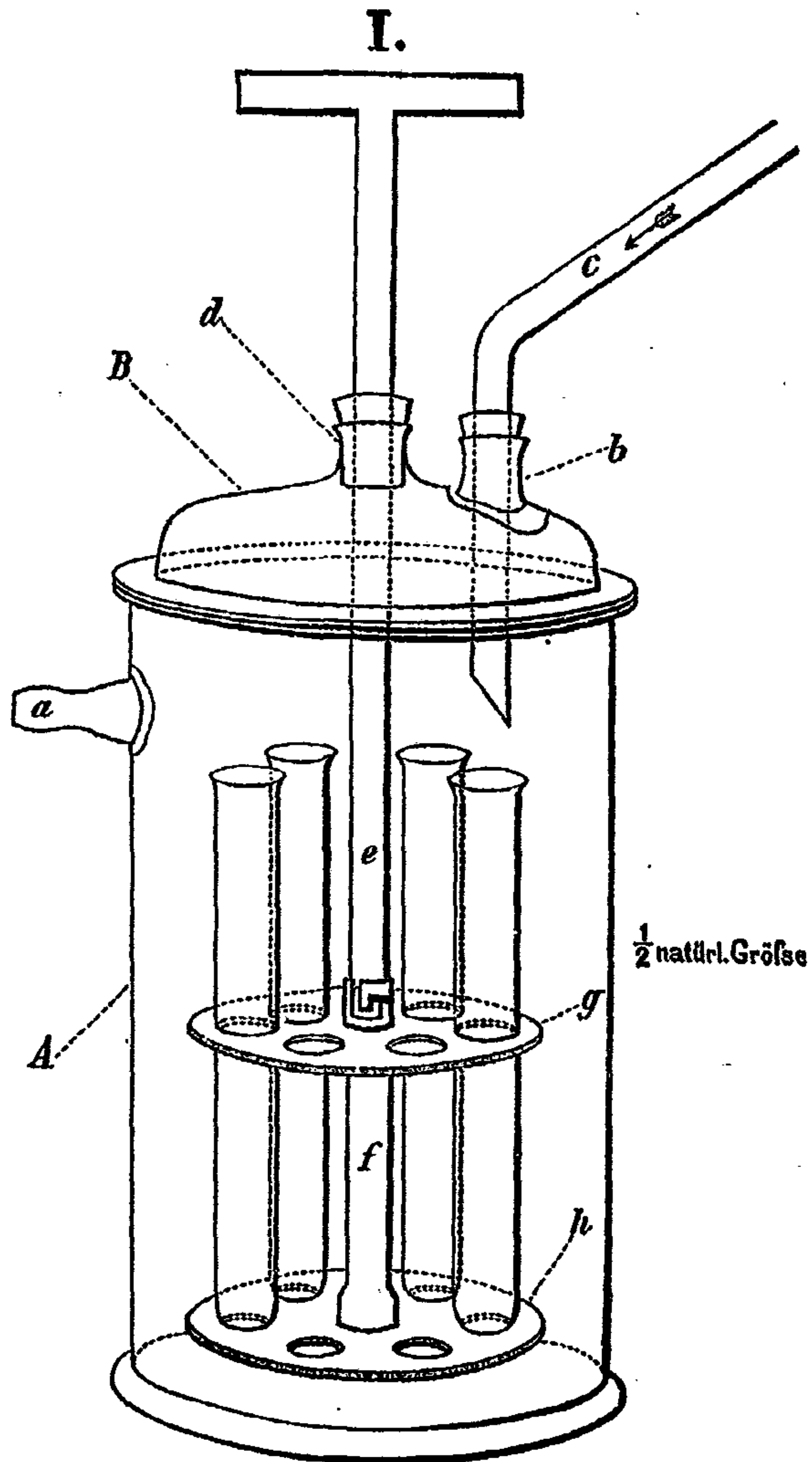
Nachdem der Recipientenhalter mit den Eprouvetten versehen ist, wird der Glasstab, an welchem der Deckel *B* sammt Destillations-

¹⁾ D. Konowalow, diese Berichte 1884, XVII, 1585.

²⁾ A. Gorboff und A. Kessler, a. a. O. 1885, XVIII, 1363.

³⁾ O. Billeter, Bullet. soc. scien. natur. Neuchâtel 1888, t. XVI.

rohr befestigt ist, bis zum Stift in die Hülse eingesenkt und durch eine leichte Drehung derselben die Verbindung der Apparaththeile hergestellt. Alsdann führt man diese Vorrichtung in den Cylinder A ein und drückt die abgeschliffenen und gut eingefetteten Ränder des



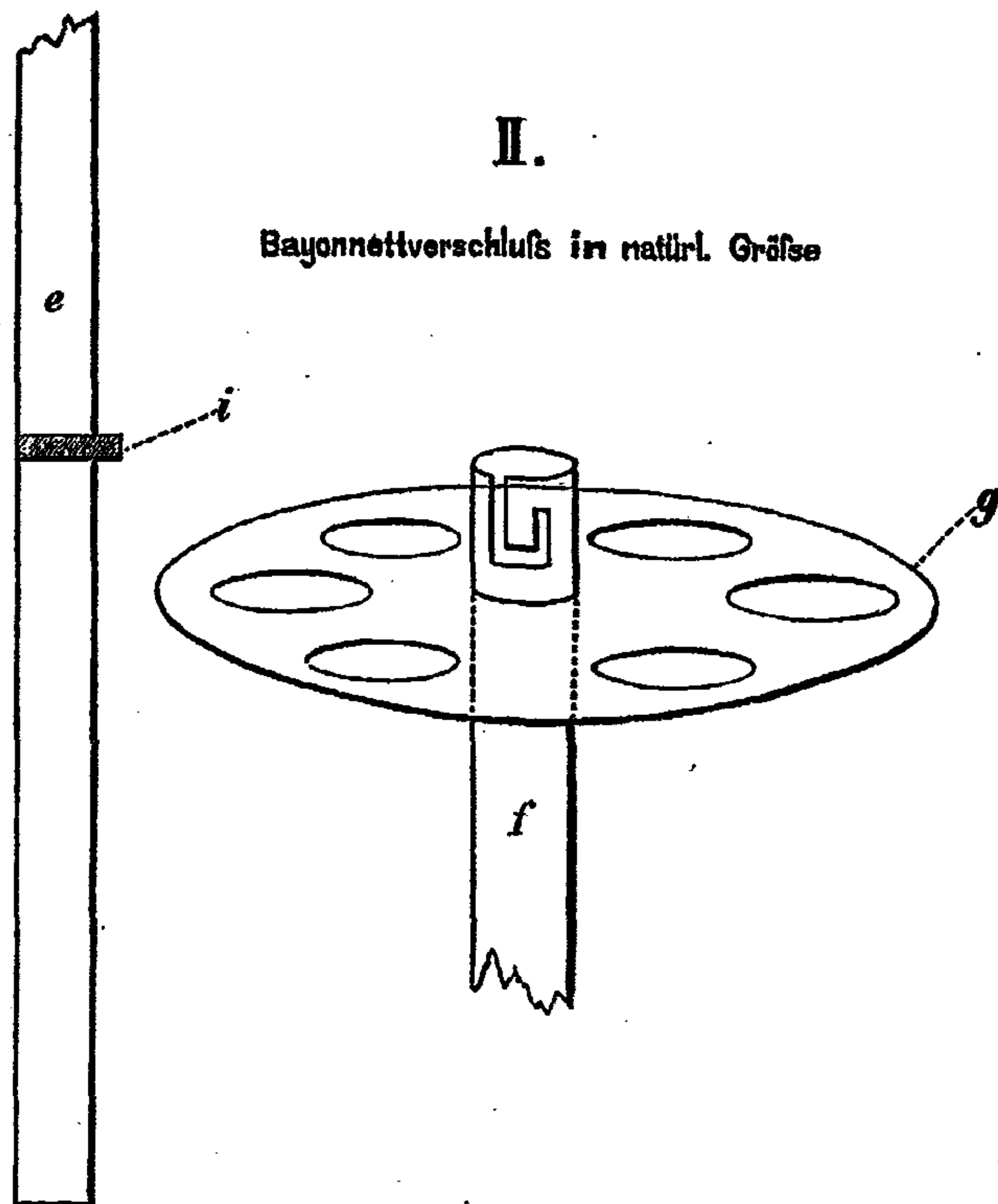
Deckels und Cylinders fest an einander. Als Dichtungsmittel dient eine Mischung aus gleichen Theilen Wachs und Schweineschmalz.

Nachdem das Siedegefäß luftdicht angeschlossen ist, lässt sich der Apparat mittelst einer guten Wasserstrahlpumpe in einigen

Minuten bis zur jeweiligen Wassertension evacuiren und bleibt beliebig lange vollkommen dicht.

Das Wechseln der Vorlagen geschieht durch Drehung des eingöölten Glasstabes. Ein Auf- und Abziehen desselben, welches leicht zu Undichtigkeit Veranlassung geben würde, ist nicht nothwendig.

Nach beendigter Destillation wird zuerst der Siedekolben abgenommen und alsdann der Deckel *B* sammt Glasstab und Recipientenhalter aus dem Cylinder herausgehoben. Durch eine Drehung des



Recipientenhalters wird der Bayonnetteverschluss geöffnet und der daran hängende Deckel entfernt.

Der Handlichkeit wegen empfiehlt es sich die Destillationsröhre in der Regel nicht mit einem Liebig'schen Kühler zu umgeben, sondern einfach durch Auftropfen von Wasser kalt zu halten. Für leicht erstarrende Körper benutzt man ein kurzes kupfernes Destillationsrohr und erwärmt dasselbe nach Bedarf.

Der beschriebene Apparat, von der hiesigen Firma C. Desaga in verschiedenen Grössen zu beziehen, gestattet es eine fractionirte Destillation in vacuo mit gleicher Leichtigkeit und in derselben Zeit

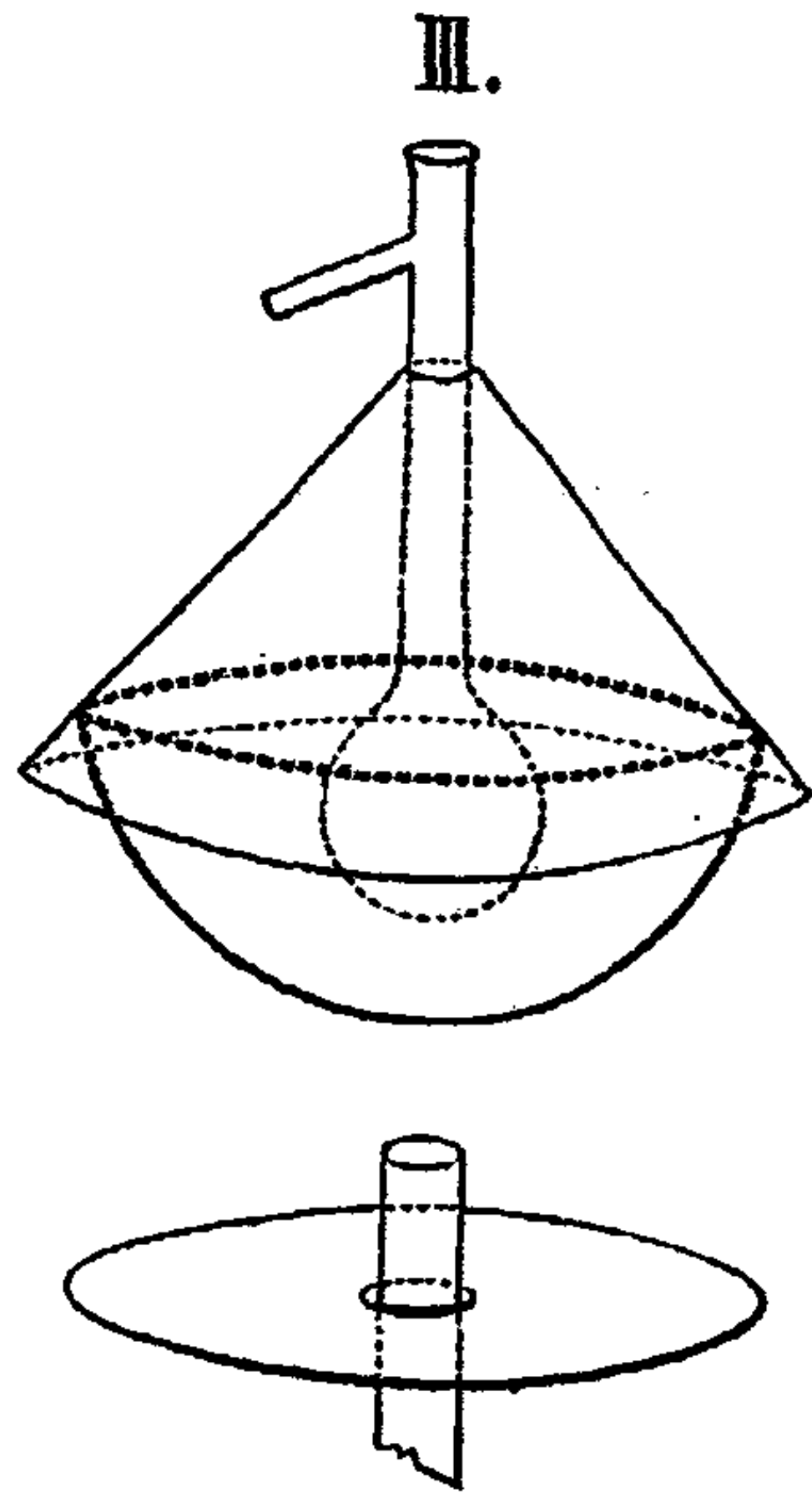
als eine solche unter Luftdruck auszuführen. Natürlich kann er auch zu Destillationen in irgend welchen Gasatmosphären verwendet werden. Er zeichnet sich nicht nur durch guten Schluss, sondern auch durch die Dauerhaftigkeit desselben aus, wobei erwähnt sei, dass die einmal fest eingepressten Kautschukstopfen nicht aus ihrer Lage verrückt oder abgenommen werden sollten, was in der That unnöthig ist. Uebrigens kann für den Fall, dass eine Erneuerung des

den Glasstab umfangenden Stopfens mit der Zeit erforderlich werden sollte, der in den Glasstab mit gelinder Reibung eingelassene Stift des Bayonnetteverschlusses herausgezogen werden.

Zu bemerken wäre noch, dass man sich zu allen Destillationen mit Vortheil eines Luftbades bedienen kann, welches aus einer halbkugelförmigen Metallschale besteht, in die das Siedegefäss ohne den Boden zu berühren eingehängt wird. Man stülpt alsdann eine kreisförmige Asbestplatte, die einen centralen Ausschnitt und einen radialen Schlitz enthält, über den Kolben und drückt alsdann diese Scheibe zu einem je nach Bedarf mehr oder weniger hohen Trichter zusammen, der eventuell mit Draht zusammengehalten wird. Bei höheren Tempera-

turen ist es zweckmässig auf die Bunsenlampe eine Asbestscheibe zu setzen, welche die von der Metallschale nach unten gesandten Wärmestrahlen reflectirt. In einem so hergerichteten Thermostaten, Fig. III, lassen sich Destillationen bei niederen und hohen und bei ebenso constant bleibenden Temperaturen als bei Anwendung der minder bequemen Wasser-, Oel- und anderen flüssigen Bäder ausführen.

Heidelberg, im November 1888.



615. Georg Wagner: Ueber die Oxydation der Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2} .

(Eingegangen am 28. November.)

Nachdem gezeigt wurde, dass die Olefine bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und wahrscheinlich unter dem Einflusse anderer Oxydationsmittel zwei Hydroxyle addiren und auf diese Weise in Glycole übergehen¹⁾, erschien es interessant, auch die weniger gesättigten Kohlenwasserstoffe in den Kreis der Untersuchung zu ziehen. Von diesen letzteren habe ich vorläufig Diallyl oxydirt und erlaube ich mir im Nachfolgenden die dabei erzielten Resultate bekannt zu machen.

Das zu meinen Versuchen verwendete Diallyl wurde als Nebenproduct bei der Synthese des Methylallylcarbinols, welche vermittelt der Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Allyljodür und Acetaldehyd bewerkstelligt wird, erhalten und siedete nach wiederholtem Fractioniren über Natrium ganz constant bei 58—59°. Die Ausführung der Oxydation geschah in folgender Weise: eine etwa 5 L fassende Flasche wurde mit 1 L Wasser und 30 g des Kohlenwasserstoffs beschickt und dann in dieselbe, unter beständigem, tüchtigem Schütteln, eine Lösung von 77 g Kaliumpermanganat in 2 L Wasser eingetröpfelt. Mit den Producten der äusserst geschwind verlaufenden Reaction verfuhr man in der früher beschriebenen Weise²⁾. Das leicht flüchtige Product bestand fast ausschliesslich aus unverändertem Diallyl (Siedep. 55—60°), von welchem ca. 2.5 g zurückerhalten waren. Neben demselben konnte die Anwesenheit eines Aldehyds constatirt werden, aber in so geringer Menge, dass das beim Digeriren mit Silberoxyd entstandene Silbersalz zur Metallbestimmung nicht ausreichte. Von dem nach Abdestilliren der flüchtigen Producte gewonnenen Rückstände wurden die Manganhydroxyde abfiltrirt, das Filtrat bis auf 200 ccm abdestillirt, der Rest mit Kohlensäure gesättigt und zuerst auf dem Wasserbade, später im Exsiccator bis zur Syrupdicke eingeeengt. Der erhaltene Syrup wurde mit Alkohol ausgelaugt und der auf diese Weise erhaltene Extract wiederholt mit einer Mischung gleicher Volumina von Aether und Alkohol behandelt. Da man dabei wiederum zu einem alkalisch reagirenden Syrup gelangte, welcher selbst nach langem Aufbewahren im Exsiccator nicht erstarren wollte, so wurde derselbe in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gut angesäuert und die Lösung viele Male mit Aether ausgeschüttelt, welcher sowohl flüchtige (Essigsäure), als nichtflüchtige Säuren extrahirte. Als die Extracte sich sehr ver-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1230.

²⁾ loc. cit.

kleinerten, wurde die wässrige Lösung bis zur kaum bemerkbaren sauren Reaction mit Kalilauge abgesättigt und bis zur beginnenden Krystallisation eingedampft. Nachdem die Hauptmasse des Kaliumsulfats auskrystallisirt war, wurde zu der Mutterlauge Alkohol hinzugesetzt, bis beim weiteren Hinzugeben desselben nichts mehr herausfiel. Aus der von dem entstandenen Niederschlage getrennten alkoholischen Lösung wurde der Alkohol bis auf ein geringes Volumen abdestillirt und der Rückstand unter einen Exsiccator gestellt, wo er nach einiger Zeit zu einer amorphen, hier und da von Krystallen durchsetzten Masse erstarrte. Letztere war aber so hygroskopisch, dass sie sich nicht auspressen liess. Sie wurde deshalb von Neuem getrocknet, dann noch einige Male mit Aether behandelt, schliesslich in absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung bis zur bleibenden Trübung mit Aether versetzt. Beim Stehen dieser Lösung hatten sich über Nacht an den Wandungen des Kolbens schöne, aus einige Millimeter grossen, farblosen, glänzenden, rechtwinkligen Tafeln bestehende Drusen abgesetzt. Die von den Krystallen abgegossene Mutterlauge lieferte nach neuem Zusatz von Aether noch eine weitere Menge von Drusen, welche mit der ersten Fällung vereinigt und dann einige Male aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise erhielt man ca. 1 g der in erwähnter Form krystallisirenden Verbindung. Die Krystalle erwiesen sich luftbeständig, erlitten beim Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust und lieferten bei der Verbrennung Zahlen, welche gut mit der Zusammensetzung des Hexylerythrits übereinstimmen:

Ber. für $C_6H_{10}(OH)_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	48.00	48.06	47.78 pCt.
H	9.33	9.20	9.44 »

Der neue viersäurige Alkohol schmilzt bei 95.5° ; die geschmolzene Substanz erstarrt bei einer tief unter dem Schmelzpunkte liegenden Temperatur, zeigt aber nach dem Erstarren den ursprünglichen Schmelzpunkt. Der Geschmack der Krystalle ist ein schwacher, aber reinsüsser und erfrischender. In absolutem Alkohol ist der neue Erythrit in der Kälte nicht eben leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heissgesättigten Lösung in ziemlich grossen rechtwinkligen Tafeln. In Aether ist er so gut wie unlöslich, von Wasser dagegen wird er mit Leichtigkeit aufgenommen und bildet mit demselben eine vollkommen neutrale Lösung.

Die von den ausgeschiedenen Drusen abgegossene Mutterlauge wurde nach und nach mit neuen Aethermengen versetzt und schied dabei weisse, undurchsichtige, kugelförmige Aggregate aus, welche an der Luft leicht zerflossen. Aus der zuletzt erhaltenen äther-alkoholischen Mutterlauge wurde das Lösungsmittel zum grössten Theil ab-

destillirt und der Rückstand unter den Exsiccator gestellt, wo er zu einer gleichförmigen, festen, sehr hygroskopischen Masse erstarrte. Letztere wurde im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet und dann analysirt.

	Ber. für $C_6H_{10}(OH)_4$	Gefunden
C	48.00	48.29 pCt.
H	9.33	9.57 »

Aus den erhaltenen Zahlen ist zu ersehen, dass auch diese Verbindung die Zusammensetzung des Hexylerythrits hat und folglich mit der ersteren isomer ist. Sie wird ebenso wie diese von Wasser leicht aufgenommen und giebt eine vollkommen neutrale Lösung; in Alkohol und Aether-Alkohol ist sie aber bedeutend leichter löslich, als die in Drusen krystallisirende Verbindung. Der Geschmack ist gleichfalls ein schwach süßer und erfrischender.

Die hiermit nachgewiesene Entstehung zweier viersäuriger Alkohole aus dem Diallyl deutet darauf hin, dass der unter diesem Namen bekannte Kohlenwasserstoff keine einheitliche Verbindung ist, sondern aus zwei Isomeren besteht. Dieser Schluss wird durch die von Sabanejeff¹⁾ beobachtete Entstehung zweier Tetrabromüre bei der directen Verbindung des Diallyls mit Brom, sowie durch die schon vor mehreren Jahren von Sorokin²⁾ ausgeführte Untersuchung der Oxydationsproducte dieses Kohlenwasserstoffs bestätigt. Der letztere hat nämlich gefunden, dass Diallyl unter dem Einflusse neutraler Permanganatlösung, neben Bernsteinsäure und Oxalsäure, in beträchtlicher Menge Essigsäure liefert. Er versucht zwar die Bildung der Essigsäure dadurch zu erklären, dass er eine Anlagerung von Wasser an das Diallyl



voraussetzt, wobei das Glycol



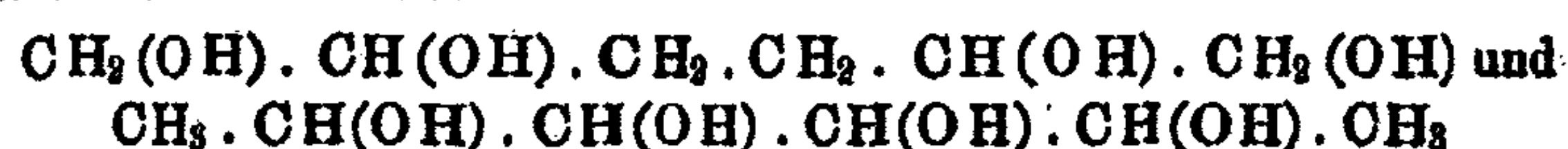
entstehen soll, welches dann weiter in zwei Moleküle Essigsäure und ein Molekül Oxalsäure zerfällt. Nun habe ich aber bei der Oxydation der Olefine und der ungesättigten Alkohole in keinem einzigen Falle einen solchen Process beobachten können, und es erscheint deshalb wahrscheinlich, dass ein solcher auch hier nicht stattfindet und dass die Essigsäure bei der durchgreifenden Oxydation nicht aus dem Diallyl selbst, sondern auf Kosten des demselben beigemengten Kohlenwasserstoffs von der Structur



¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft 17, (2) 35.

²⁾ ibid, 11, 377.

entsteht. Hieraus folgt, dass den von mir erhaltenen viersäurigen Alkoholen die Formeln:



zukommen, die Frage aber, welche von denselben die Structur der in Tafeln krystallisirenden, und welche diejenige der zerfliesslichen Verbindung ausdrückt, konnte wegen Mangel an Material bisher nicht entschieden werden. Aus dem Mitgetheilten folgt weiter, dass unter den neutralen Oxydationsproducten des untersuchten Kohlenwasserstoffs weder das Diallyldioxyd ¹⁾, noch dessen erstes Hydrat vorhanden war. Zieht man nun aber in Betracht, dass dieses Oxyd so schwer Wasser addirt, dass es Przybytek ²⁾ sogar nach 40 stündigem Erhitzen mit Wasser auf 100° nicht gelungen war, dasselbe vollkommen in den zugehörigen viersäurigen Alkohol überzuführen, so wird man zu der Annahme gezwungen, dass die erwähnten Erythrite direct aus den Kohlenwasserstoffen, ohne dass sich als intermediäre Producte die correspondirenden Oxyde gebildet hatten, entstanden sind.

Ebenso wie Diallyl werden sich zweifellos auch die anderen ihm analog constituirten Kohlenwasserstoffe (Divinyl u. s. f.) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat verhalten, und es kann deshalb folgende Regel aufgestellt werden:

Die Olefine und die Kohlenwasserstoffe der Klasse des Diallyls werden bei der Oxydation direct hydroxyliert, indem an jedes Paar doppeltgebundener Kohlenstoffatome sich zwei Hydroxyle anlagern, wodurch mehratomige Alkohole entstehen.

Was die übrigen Kohlenwasserstoffe der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ betrifft, so ist ihre Untersuchung noch nicht abgeschlossen, aber es scheint, dass dieselben in erster Linie zwei Hydroxyle und ein Molekül Wasser addiren und auf diese Weise Producte liefern, welche erst dann weiter verändert werden. Das Verhalten bei der Oxydation weniger gesättigter Kohlenwasserstoffe, welche mehrfache Bindungen enthalten, ist nach dem Erörterten leicht vorzusehen. Die Resultate, welche bei der Oxydation der Terpene erlangt sind, werden demnächst mitgetheilt werden.

¹⁾ Diallyldioxyd ist flüchtig und müsste, wenn es bei der Oxydation entstanden wäre, sich in dem ersten Destillate der Oxydationsproducte ansammeln.

²⁾ Inaugural-Dissertation, St. Petersburg 1887, 33.

616. Georg Wagner. Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen.

(Eingegangen am 28. November.)

Unsere Kenntnisse bezüglich des Verhaltens ungesättigter Alkohole bei der Oxydation betreffen fast ausschliesslich die tertiären, welche dafür, Dank den allbekannten Synthesen A. Saytzeff's und dessen Mitarbeitern, so eingehend studirt sind, wie nur wenige andere Klassen organischer Verbindungen. Aus diesen schönen Untersuchungen wurde gefolgert, dass die betreffenden Alkohole unter dem Einflusse von Chromsäuregemisch oder Kaliumpermanganat, sowie die ungesättigten Verbindungen überhaupt, an den Stellen der mehrfachen Bindungen gespalten werden. So wurde z. B. aus Dimethylallylcarbinol β -Oxyisovaleriansäure und Ameisensäure, aus Methylallylcarbinol β -Methyloxyglutarsäure u. s. f. erhalten. Bei weitem weniger eingehend sind in dieser Richtung die primären und secundären Alkohole untersucht worden. Von diesen dürfte man erwarten, dass sie sich nicht vollkommen analog den tertiären verhalten werden, und zwar aus folgenden Gründen. Die ungesättigten Alkohole fungiren bekanntlich, als Abkömmlinge ungesättigter Kohlenwasserstoffe, bei verschiedenen Reactionen in zweierlei Weise, zum Theil als Alkohole, zum Theil als ungesättigte Verbindungen. Diese ihre doppelte Function sollte auch bei der Oxydation zum Vorschein kommen, d. h. die ungesättigten Alkohole sollten sich einerseits nach dem Schema gesättigter Alkohole, andererseits nach den Schemen der ihnen correspondirenden Kohlenwasserstoffe oxydiren. Nun oxydiren sich aber nach dem Alkoholschema, welches, wie jetzt wohl allgemein angenommen wird, in der Substitution der Wasserstoffatome des Carbinolrestes durch Hydroxyle besteht, nur die primären und secundären gesättigten Alkohole, während den tertiären die Fähigkeit, nach dem Alkoholschema oxydirt zu werden, abgeht. Deshalb können voraussichtlich auch die ungesättigten primären und secundären Alkohole bei der Oxydation im Gegensatz zu den tertiären nicht nur wie diese, als ungesättigte Verbindungen, sondern auch als Alkohole fungiren.

Das hierher gehörige Beobachtungsmaterial erstreckte sich bis jetzt nur auf die Oxydation zweier primärer Alkohole, nämlich des Allyl- und Hexenylalkohols, und eines secundären — des Diallylcarbinols. Das Allylalkohol wurde in dieser Richtung von mehreren Forschern untersucht¹⁾, und die Angaben fast Aller stimmen darin

¹⁾ Cahours und Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 102, 291; Tollens und Rinne, ibid. 159, 110; Kekulé und Rinne, diese Berichte VI, 307.

überein, dass bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch als einzig fassbares Product Ameisensäure entsteht¹⁾, im Anfange der Reaction jedoch noch der Geruch nach Acrolein wahrgenommen wird, welches aber auf keine andere Weise constatirt wurde. Kekulé und Rinne haben ausserdem beobachtet, dass unter dem Einflusse von Salpetersäure der Allylalkohol Ameisensäure und Oxalsäure giebt, während die Bildung von Acrolein in diesem Falle auszubleiben scheint. Der andere primäre Alkohol — Hexenylalkohol — wurde von Destrem²⁾ studirt, welcher mittelst des Chromsäuregemisches aus demselben die zugehörige Säure $C_6H_{10}O_2$ erhalten hat.

Auf den ersten Blick scheinen diese Beobachtungen die Vermuthung betreffs des zweifachen Verhaltens primärer ungesättigter Alkohole bei der Oxydation zu bestätigen, bei eingehender Betrachtung jedoch erscheinen sie nicht einwurfsfrei. Nach den jetzigen Erfahrungen darf man nämlich voraussetzen, dass Allylalkohol als erstes Oxydationsproduct Glycerin liefert, welches unter dem Einflusse von Schwefelsäure in Acrolein übergehen kann. Da nun aber die Bildung des letzteren bloss bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch beobachtet wurde, so bleibt es unentschieden, ob dieser Aldehyd direct aus dem Alkohol oder erst aus dem intermediär entstandenen Glycerin gebildet wird. Das Gleiche gilt hinsichtlich der Entstehung der Säure $C_6H_{10}O_2$ aus dem Hexenylalkohol.

Es ist also zur Entscheidung der angeregten Frage augenscheinlich nothwendig eine Oxydation in neutraler Lösung vorzunehmen. Was nun die Oxydation des Diallylcarbinols anbetrifft, so sind von diesem Alkohol nur die Spaltungsproducte erhalten worden, während die Bildung des zugehörigen Ketons nicht constatirt werden konnte.

Das war die Lage, in welcher sich unsere Kenntnisse der Oxydation ungesättigter Alkohole befanden, als es mir gelang, den wahren Oxydationsvorgang der Olefine zu entschleiern. Nach dieser Entdeckung erschien es sehr wahrscheinlich, dass auch die Oxydation der Alkohole in Wirklichkeit in anderer Weise vor sich geht, als man es sich bis dahin vorstellte, und das Experiment hat diese Vermuthung, wie bereits kurz berichtet wurde, vollständig bestätigt. Im Nachstehenden wird die Oxydation einiger ungesättigter Alkohole mit Kaliumpermanganat ausführlicher beschrieben.

Aethylvinylcarbinol. Zur Oxydation wurde ein constant bei $114-114.5^{\circ}$ siedendes Präparat (circa 28 g) verwendet, welches ich vor einigen Jahren durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Acrolein dar-

¹⁾ Cahours und Hofmann geben zwar an, dass auch Acrylsäure gebildet wurde, diese Angabe wurde aber von den späteren Beobachtern nicht bestätigt.

²⁾ Ann. Chim. Phys. (5) 27, 28.

gestellt habe. Die Reaction und die Isolirung der Reactionsproducte wurde in der früher beschriebenen Weise bewerkstelligt.

Das leichtflüchtige neutrale Product lieferte, nach dem Digeriren mit Silberoxyd, Silberpropionat (erhalten: 59.4 und 59.8 pCt. Silber; berechnet 59.66 pCt.) und ein Oel (circa 11 g), welches zum grössten Theil aus unverändertem Aethylvinylcarbinol (Siedepunkt 114—116°) bestand, zugleich aber eine geringe Menge einer unter 110° siedenden, stechend riechenden Substanz enthielt. Letztere wurde in Wasser gelöst und mit Fischer's Phenylhydrazinreaction behandelt, wobei sich sofort ein rothbraunes, stickstoffhaltiges Oel ausschied, welches zwar nicht weiter studirt werden konnte, aller Wahrscheinlichkeit nach aber das Phenylhydrazinderivat einer Carbonylverbindung vorstellte, die wohl nichts anderes als Aethylvinylketon war. Die neutralen leichtflüchtigen Producte bestanden also aus Propionaldehyd und wahrscheinlich aus Aethylvinylketon.

Das nichtflüchtige neutrale Product (ca. 15 g) stellte einen dicken, kaum beweglichen, sehr hygroskopischen Syrup vor, welcher unter vermindertem Druck (63.3 mm) fast vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 192° übergang und bei der Verbrennung Zahlen lieferte, welche gut mit der Zusammensetzung des Pentenylglycerins übereinstimmen (gefunden: C 49.86 pCt., H 10.05 pCt.; berechnet: C 50.00 pCt., H 10.00 pCt.). Das neue Glycerin — zu Folge der von Koblukow vorgeschlagenen Nomenclatur kann es als Hydrat des Aethylvinylcarbinols benannt werden — hat einen süssen Geschmack, mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse und ist selbst in Aether ($d = 0.720$) nicht besonders schwer löslich. Es ist schwerer als Wasser und hat bei 34° das spec. Gewicht (auf Wasser bei 0° bezogen) 1.0851. Die Ausbeute des Glycerins beträgt 63 pCt. der theoretischen. Beim Erhitzen auf 150° mit Essigsäureanhydrid (in zugeschmolzenem Rohr) lieferte es das zugehörige Triacetat (gefunden C 53.67 pCt., H 7.25 pCt.; berechnet C 53.66 pCt., H 7.31 pCt.), welches unter gewöhnlichem Druck bei 264—265° und unter vermindertem (52 mm) bei 177° constant siedete. Das Triacetat ist gleichfalls syrupförmig, aber bedeutend leichter beweglich, als das entsprechende Glycerin. Es riecht schwach nach Zwiebeln, ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich und hat das spec. Gewicht (auf Wasser bei 0° bezogen) bei 0° = 1.122 und bei 18° = 1.103.

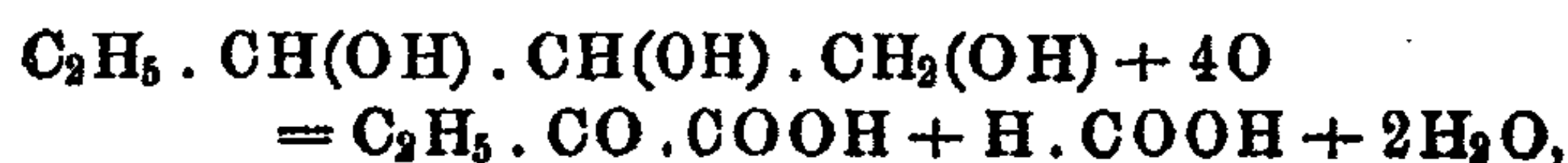
Die flüchtigen Säuren, welche bei der Oxydation des Aethylvinylcarbinols entstanden waren, erwiesen sich als ein Gemenge von Propionsäure (59.5; 59.6 und 59.5 pCt. Silber) und Ameisensäure (69.6 pCt. Blei). Der nach Abdestilliren der flüchtigen Säuren erhaltene und mit Schwefelsäure stark angesäuerte Rückstand wurde mit Aether ausgeschüttelt, wobei ein syrupförmiges Säuregemenge erhalten wurde, welches ein in Wasser lösliches und ein in Wasser

unlösliches Kalksalz lieferte. Letzteres erwies sich als Oxalat (gefunden 27.1 pCt. Calcium, berechnet für $C_2O_4Ca + H_2O : 27.39$ pCt.). Das in Wasser lösliche Salz konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden und wurde deshalb in das Zinksalz übergeführt, welches in kaltem Wasser leicht, in Alkohol aber, selbst in siedendem, schwer löslich war und nach dem Trocknen bei 110° —25.1 pCt. Zink enthielt. Dieser Metallgehalt nähert sich am meisten dem für das Salz der Propionylameisensäure berechneten (24.16 pCt.), und dass hier wirklich diese Säure vorlag, erscheint dadurch sehr wahrscheinlich, dass als die geringe Menge des von der Analyse übriggebliebenen Salzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die freigemachte Säure mit dem Phenylhydrazinreagens behandelt wurde, ein gelber, fein krystallinischer Niederschlag entstand.

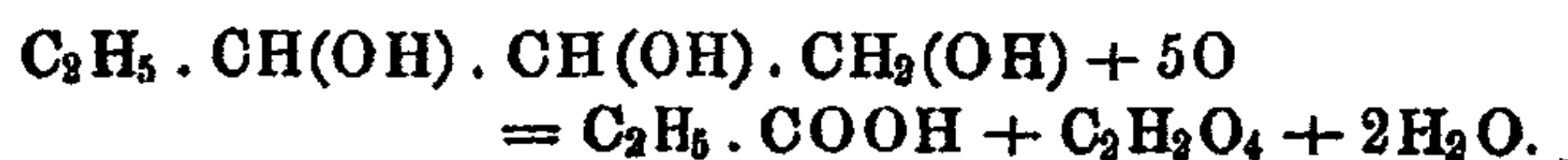
Aus allen diesen Ergebnissen darf gefolgert werden, dass Aethylvinylcarbinol hauptsächlich nach dem Schema der Olefine oxydirt wird und dabei das zugehörige Glycerin liefert:



aus welchem einerseits wahrscheinlich Ameisensäure und Propionylameisensäure:



andererseits Propionsäure und Oxalsäure entstehen:



Die Propionylameisensäure spaltet sich in Kohlensäure und Propionaldehyd, von denen der letztere sich dann zum Theil gleichfalls in Propionsäure umwandelt.

Neben dieser Hauptrichtung der Oxydation findet scheinbar eine Nebenreaction statt, bei welcher Aethylvinylcarbinol, als secundärer Alkohol, in das zugehörige Keton übergeht, das, nach dem Schema der Olefine, zu dem ersten Keton des Pentenylglycerins oxydirt und dann weiter in dieselben Producte, wie das letztere, umgewandelt wird.

Methylallylcarbinol (Siedepunkt 115 — 116°) wurde von Kufschinoff durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Allyljodür und Acetaldehyd erhalten und in derselben Weise, wie Aethylvinylcarbinol, oxydirt.

Das leichtflüchtige Product bestand ausschliesslich aus Acetaldehyd (gefunden in dem Silbersalze 64.3 pCt. Silber) und unverändertem Alkohol, dem kein Keton beigemischt war.

Das mit den Wasserdämpfen nichtflüchtige Product (Ausbeute: 82 pCt. der theoretischen) erwies sich als ein mit dem vorhergehenden

isomeres Pentenylglycerin, welches als Hydrat des Methylallylcarbinol-oxyds bezeichnet werden kann (gefunden C 49.84 und 49.79 pCt., H 10.01 und 10.02 pCt.; berechnet C 50 pCt., H 10 pCt.). Dieses Glycerin siedet, unter 27 mm Druck, ganz constant bei 180° und hat einen süßen, zugleich aber brennenden Geschmack. Sein spec. Gewicht ist (auf Wasser bei 0° bezogen) bei 0° = 1.135, bei 22° = 1.120. Im Uebrigen gleicht es seinem Isomeren, ist jedoch etwas leichter beweglich. Das entsprechende Triacetat (gefunden C 53.64 und 53.72 pCt., H 7.58 und 7.37 pCt.; berechnet C 53.65, H 7.31 pCt.) siedet bei 269—270° (740.4 mm), riecht nach Gurken und hat das spec. Gewicht (auf Wasser bei 0° bezogen) bei 0° = 1.120, bei 20° = 1.101.

Die flüchtigen Säuren, welche sich bei der Oxydation des Methylallylcarbinols gebildet hatten, bestanden aus Essigsäure (64.4 und 64.5 pCt. Silber) und Ameisensäure (69.5 pCt. Blei). Von nichtflüchtigen Säuren wurden blos Spuren erhalten.

Das Methylallylcarbinol giebt also, analog dem Aethylvinylcarbinol, das correspondirende Glycerin, welches dann weiter in Acetaldehyd, Essigsäure und Ameisensäure umgewandelt wird, es scheint aber unfähig zu sein, sich nach dem Schema secundärer Alkohole zu oxydiren und das zugehörige Keton zu bilden.

Allylalkohol wurde in einer Quantität von 40 g oxydirt. Das flüchtige neutrale Product roch stark nach Acrolein und lieferte die für die Aldehyde charakteristischen Reactionen in ausgeprägter Weise. Es wurde deshalb mit Silberoxyd digerirt, die wässrige Lösung des entstandenen Silbersalzes abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freigemachte Säure führte man in das Bleisalz über, und da dasselbe nicht krystallisiren wollte, so wurde es gleichfalls durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Säure abdestillirt und von Neuem in das Bleisalz umgewandelt, welches sich diesmal in der für acrylsaures Blei charakteristischen Form gewinnen liess und denselben Bleigehalt, wie dieses, zeigte (erhalten 57.41 pCt. Blei; berechnet 57.86 pCt.).

Das nichtflüchtige syrupförmige Product erwies sich als gewöhnliches Glycerin, denn es hatte einen süßen Geschmack, reagirte neutral und entwickelte beim Erhitzen mit Kaliumpyrosulfat den furchtbaren Acroleingeruch; eine mit ihm benetzte Boraxperle färbte die Gasflamme grün, und eine Probe desselben lieferte beim Schütteln mit 10procentiger Natronlauge und Benzoylchlorid eine weisse, feste Verbindung. Letztere krystallisirte aus heissem Ligroin in langen Nadeln, welche bei 73—74° schmolzen und die Zusammensetzung des Glycerintribenzoats hatten. (C 71.37, H 4.87 pCt.; berechnet C 71.28, H 4.95 pCt.)

Als einzige flüchtige Säure wurde Ameisensäure erhalten. Allylalkohol, und wahrscheinlich die ihm homologen primären Alkohole

überhaupt, oxydiren sich also nach zwei Schemen und liefern einerseits den entsprechenden Aldehyd, andererseits das zugehörige Glycerin, wobei die zu dem letzteren führende Reaction die bei weitem vorwaltende ist.

Ausser den beschriebenen Alkoholen wurden auch mehrere andere oxydirt und aus allen, wie bereits mitgeteilt, die correspondirenden Glycerine gewonnen. Das Studium der Oxydation weniger gesättigter Alkohole ist zwar noch nicht abgeschlossen, die bisher erzielten Resultate erlauben aber schon jetzt folgende Regel aufzustellen:

Die den Olefinen und den Kohlenwasserstoffen der Klasse des Diallyls correspondirenden Alkohole oxydiren sich nach derselben Regel wie diese Kohlenwasserstoffe und liefern mehratomige Alkohole; die primären und secundären Alkohole können sich ausserdem auch nach dem Schema der gesättigten Alkohole oxydiren und dabei in ungesättigte Aldehyde und Ketone übergehen.

Die reichlichen Ausbeuten der dreiatomigen Alkohole und die Einfachheit der Manipulation, durch welche sie absolut rein gewonnen werden, ermächtigen die Oxydation der ungesättigten Alkohole vermittelst Kaliumpermanganat als Darstellungsmethode der Glycerine zu empfehlen.

Was die ungesättigten Ketone anbetrifft, so liegt hinsichtlich derselben nur eine Beobachtung vor, nämlich die von Pinner¹⁾, welcher gefunden hat, dass Mesityloxyd unter dem Einflusse des Kaliumpermanganats Oxyisobuttersäure liefert. Pinner versucht die Bildung der letzteren durch die Voraussetzung, dass das ungesättigte Keton zuerst ein Molekül Wasser addirt und dann das entstandene Oxyketon nach der gewöhnlichen Regel der Ketone oxydirt wird, zu erklären. Von dem Standpunkte der jetzt erworbenen Kenntnisse bezüglich der Oxydation ungesättigter Verbindungen erscheint es jedoch viel wahrscheinlicher, dass Mesityloxyd sich nach derselben Regel wie die Olefine oxydirt und folglich nicht Wasser, sondern die Elemente des Wasserstoffperoxyds fixirt und dadurch in Dioxyketon²⁾ umgewandelt wird, als dessen Oxydationsproduct die Oxyisobuttersäure anzusehen ist.

Während es also hiernach kaum bezweifelt werden darf, dass Mesityloxyd und folglich die ungesättigten Ketone überhaupt sich nach der Regel der correspondirenden Kohlenwasserstoffe oxydiren, zeigen die ungesättigten Aldehyde das entgegengesetzte Verhalten: sie oxy-

¹⁾ Diese Berichte XV, 591.

²⁾ Versuche zur Isolirung dieses Dioxyketons, wie auch zur Erforschung der Oxydation des Allylacetons sind bereits im Gange.

diren sich nämlich nach dem Schema der gesättigten Aldehyde und liefern die zugehörigen ungesättigten Säuren. So giebt Acrolein — Acrylsäure, Crotonaldehyd — Crotonsäure u. s. f. Dieses abnorme Verhalten der in Rede stehenden Verbindungen wird dadurch bedingt, dass die Aldehyde schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einflusse solcher Oxydationsmittel (Luft, Silberoxyd) oxydirt werden, welche auf die mehrfachen Kohlenstoffbindungen in den meisten Fällen keinen Einfluss ausüben.

Fasst man nun alles bisher hinsichtlich der Oxydation ungesättigter Verbindungen Bekanntgewordene zusammen, so kann folgende allgemeine Regel aufgestellt werden:

Ungesättigte Verbindungen, welche mehrfache Kohlenstoffbindungen enthalten, verhalten sich bei der Oxydation entweder wie die ihnen correspondirenden Kohlenwasserstoffe indem sie direct Hydroxyle addiren (tertiäre Alkohole, Ketone, Säuren), oder oxydiren sich nach den Regeln der entsprechenden gesättigten Verbindungen (Aldehyde), oder endlich theils nach der einen Regel, theils nach der anderen (primäre und secundäre Alkohole).

Diese allgemeine Regel gilt, meiner Ansicht nach, nicht nur für Oxydationen mit Kaliumpermanganat, sondern auch für alle reinoxydierend wirkenden Mittel überhaupt mit der Begrenzung, dass die in allen Fällen gleichen primären Producte ¹⁾ unter den verschiedenen Bedingungen in verschiedener Weise weiter verändert werden. So werden die gebildeten Hydroxylverbindungen in sauren Medien, wenigstens zum Theil, dehydratisirt und liefern auf diese Weise Anhydride: so giebt z. B. Isobutylen, wie bekanntlich Butlerow gefunden, bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Isobuttersäure, welche, wie jetzt überaus wahrscheinlich ist, wohl aus dem zugehörigen Aldehyd entsteht, der seinerseits aus Isobutylenglycol gebildet wird. Isodibutylen giebt in derselben Weise eine Octylsäure u. s. f. Die so allgemein angenommene Spaltung ungesättigter Verbindungen an den Stellen der mehrfachen Bindungen findet also in keinem Falle statt und selbst nicht beim Schmelzen solcher Verbindungen mit Kaliumhydroxyd. Diese letztere Reaction scheint mir z. B. bei den Säuren der Acrylsäurereihe in folgender Weise vor sich zu gehen. Vor allem addirt die Säure, auch unter diesen Bedingungen, zwei Hydroxyle und giebt eine Dioxysäure, z. B.:

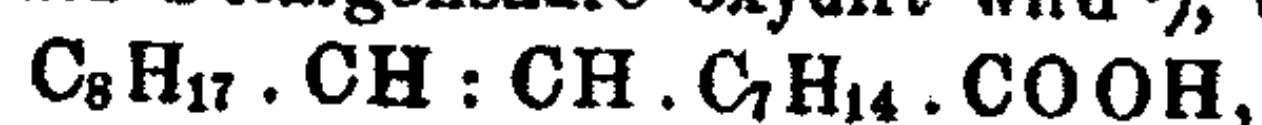
$R \cdot CH : CR' \cdot COOH$ giebt $R \cdot CH(OH) \cdot CR'(OH) \cdot COOH$,
welche dann einer von Reduction begleiteten Oxydation anheim fällt,

¹⁾ In einigen Fällen können übrigens statt der Hydroxylverbindungen die entsprechenden Säureester entstehen.

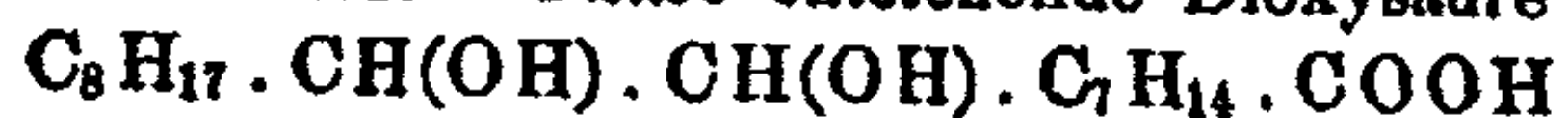
so dass β -Ketonensäuren entstehen, die unter dem Einflusse des Kalis nach folgender Gleichung zersetzt werden:



Der von der Reduction begleiteten Oxydation unterliegt, wie aus allen bekannten Thatsachen zu ersehen ist, stets die zum Carboxyl in β -Stellung befindliche Atomgruppe²⁾, wenn in derselben kein Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt ist, (CH_2 oder $CH(OH)$), und zwar selbst dann, wenn die doppelgebundenen Kohlenstoffatome weit von derselben entfernt sind. So muss man z. B. der Oleinsäure, gemäss der Structur der aus derselben entstehenden Stearolsäure, welche von Salpetersäure zu Azelaensäure und Pelargonsäure oxydirt wird³⁾, die Formel:



welche auch den neuesten Untersuchungen von A. Saytzeff nicht widerspricht, beilegen. Die Oleinsäure wird aber bei der Kalischmelze in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten, woraus zu schliessen ist, dass die in der ersten Phase entstehende Dioxysäure



bei der von Reduction begleiteten Oxydation in die zugehörige β -Ketonensäure



übergeführt wird, welche die obengenannten Fettsäuren liefert. Hiernach kann die Kalischmelze zur Feststellung der Structur ungesättigter Säuren selbstverständlich nicht dienen, denn alle isomeren ungesättigten Säuren normaler Structur müssen die gleichen Spaltungsproducte geben und thun dies bekanntlich auch in der That. Eine zuverlässige Methode zur Feststellung der Structur ungesättigter Verbindungen haben wir aber in der Oxydation derselben vermittelt Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, man muss aber nicht nur die primären Oxydationsproducte (Oxysäuren u. s. f.), sondern auch diejenigen Verbindungen, welche bei der Oxydation der letzteren entstehen und bis jetzt wenig berücksichtigt worden sind, beachten.

¹⁾ In diesen Formeln ist $R = C_nH_{2n+1}$ und $R' = H$, oder ebenfalls $= C_nH_{2n+1}$. Bei $R = H$ wird statt der Ketonensäure die entsprechende Aldehydsäure gebildet. So ist aus der Acrylsäure die Bildung der Säure $CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$ zu erwarten, welche sich in Essigsäure und Ameisensäure (Kohlensäure) spaltet. Es ist möglich, dass die erste Reactionsphase in einer einfachen Hydratation besteht, so dass, statt der Dioxysäuren, Mono-oxysäuren gebildet werden, hierdurch kann aber der weitere Verlauf der Reaction wesentlich nicht verändert werden.

²⁾ Es erscheint von Interesse, in dieser Hinsicht Dimethylacrylsäure zu studiren, welche vielleicht thatsächliche Belege für die Richtigkeit der entwickelten Ansicht geben wird.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 140, 62 und 190, 294.

Bisher wurde bloss von Verbindungen der Fettreihe gesprochen, demnächst wird aber gezeigt werden, dass auch die aromatischen Verbindungen, welche ungesättigte, der Fettreihe angehörige Seitenketten enthalten, sich in derselben Weise, wie die ersteren verhalten. So haben wir aus Aceteugenol das zugehörige Glycol und aus Zimmtalkohol Stycerin erhalten, welche später beschrieben werden. Es sind übrigens schon mehrere hierhergehörige Thatsachen auch von anderen Forschern beobachtet, aber nicht als solche erkannt worden. So ist die Verbindung $C_{12}H_{16}O_6$, welche Ciamician und Silber¹⁾ bei der Oxydation von Apiol ($C_{12}H_{14}O_4$) mit Kaliumpermanganat erhalten haben, wohl nichts anderes, als das dem Apiol correspondirende Glycol, ebenso wie die von Schiff²⁾ aus Safrol ($C_{10}H_{10}O_2$) auf dieselbe Weise dargestellte Verbindung $C_{10}H_{12}O_4$ das dem Safrol entsprechende Glycol vorstellt³⁾. Desgleichen kommt wohl der von Latschinoff⁴⁾ aus Cholesterin ($C_{25}H_{42}O$) erhaltenen und von ihm als Trioxycholesterin bezeichneten Verbindung $C_{25}H_{42}O_3$ die Formel $C_{25}H_{42}O(OH)_2$ zu, nach welcher dieselbe also Dioxycholesterin ist. Cholesterin, mag beiläufig bemerkt werden, scheint sich bei der Oxydation wie ein ungesättigtes Benzolderivat, in welchem die eine Seitenkette aus C_nH_{2n-1} oder $C_nH_{2n-2}OH$ besteht, zu verhalten. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass, wie neulich auch Reinitzer⁵⁾ ausgesprochen hat, es mehrere Cholesterine giebt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1623.

²⁾ Diese Berichte XVII, 1935.

³⁾ Ich erlaube mir auch darauf aufmerksam zu machen, dass die von Poleck (diese Berichte XIX, 1094) beobachtete Bildung von Propionsäure bei der Oxydation des Safrols mit Kaliumpermanganat mit der für letztere Verbindung vorgeschlagenen Structurformel $C_6H_3(O_2CH_2)C_3H_5$ nicht vereinbar ist und deshalb angenommen werden muss, dass Safrol, weil es bei der Oxydation Propionsäure und Piperonylsäure liefert, keine einheitliche Verbindung vorstellt.

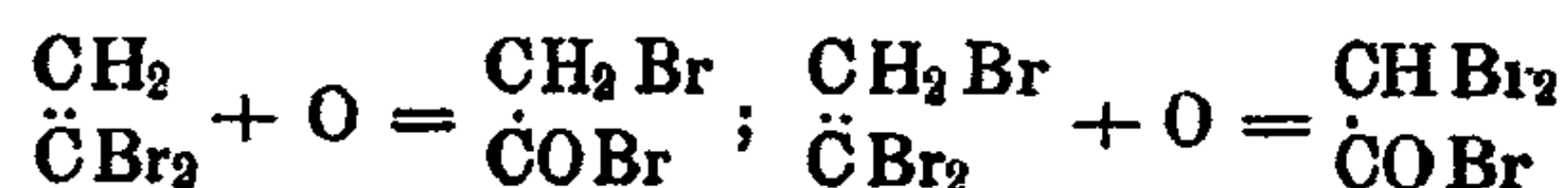
⁴⁾ Diese Berichte X, 1942.

⁵⁾ Monatshefte für Chemie 1888, 421.

617. Georg Wagner: Zur Frage über die Bethelligung des Wassers an der Oxydation ungesättigter Verbindungen.

(Eingegangen am 28. November.)

In den vorhergehenden Abhandlungen wurde gezeigt, dass bei Oxydationen ungesättigter Verbindungen in allen Fällen hydroxylierte Derivate derselben entstehen, während Producte einer directen Anlagerung von Sauerstoffatomen an solche Verbindungen nicht constatirt werden konnten. Diese Beobachtung ermächtigt zu der Annahme, dass die erwähnten Hydroxylverbindungen direct aus den ungesättigten entstehen und dass folglich bei der Oxydation der letzteren Wasser sich unmittelbar betheiligt. Der soeben gefolgerte Schluss findet eine weitere Bestätigung in dem Verhalten ungesättigter Verbindungen bei Oxydationen in wasserfreien Medien, denn sollte die Oxydation derselben in zwei Phasen verlaufen, so dass in der ersteren bloss eine directe Anlagerung von Sauerstoffatomen stattfände und erst in der zweiten die Hydratation der primär entstandenen Oxyde erfolgen würde, so müsste man bei der Oxydation in Abwesenheit von Wasser die Entstehung des letzteren erwarten, in Wirklichkeit aber scheinen sie auch unter solchen Bedingungen nicht zu entstehen. Hierher gehörende Versuche sind von Demole ausgeführt worden, welcher gezeigt hat, dass unsymmetrisches Dibromäthylen zu Bromacetylbromid und Tribromäthylen zu Dibromacetylbromid durch trocknen Sauerstoff oxydirt werden¹⁾:

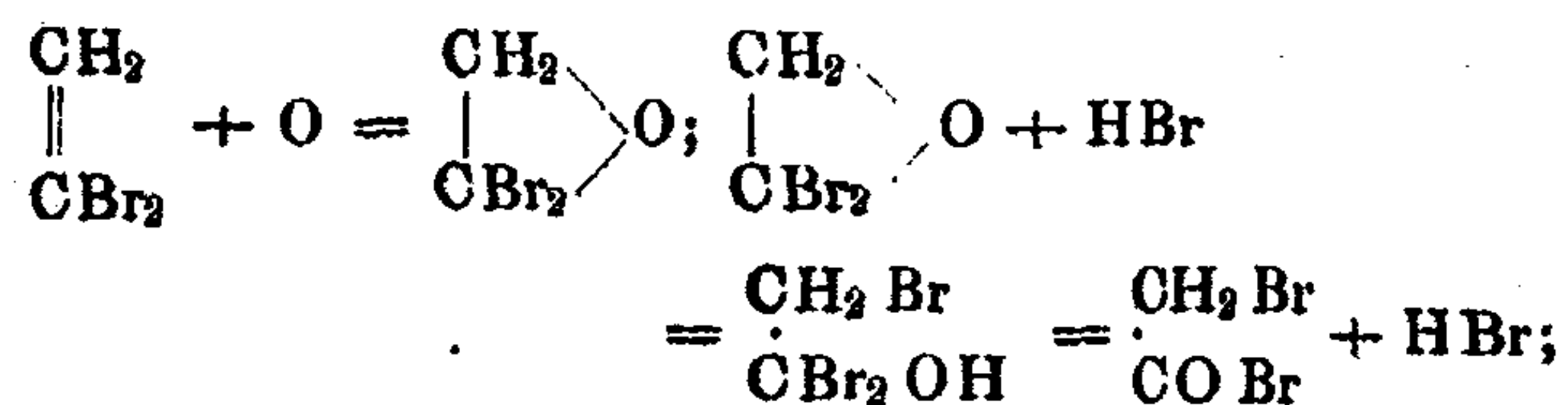


Ausserdem hat dieser Forscher beobachtet, dass in analoger Weise sich auch andere nicht vollständig substituirte Derivate des Aethylens verhalten, während Tetrabromäthylen ebenso wie Tetrachloräthylen die Fähigkeit, durch trocknen Sauerstoff oxydirt zu werden, gänzlich abgeht, so dass dieselben selbst in Gegenwart von Platinmohr und bei hohen Temperaturen unangegriffen bleiben.

Aus obigen Gleichungen ist zu ersehen, dass auch hier eine directe Anlagerung von Sauerstoffatomen nicht Platz hat, denn andernfalls müssten nicht Säureanhydride, sondern Oxyde gebromter Aethylene entstehen. Man könnte wohl annehmen, dass letztere auch wirklich als intermediäre Reactionsproducte entstehen, durch Addition von Bromwasserstoff aber, dessen Auftreten bei der Reaction von Demole

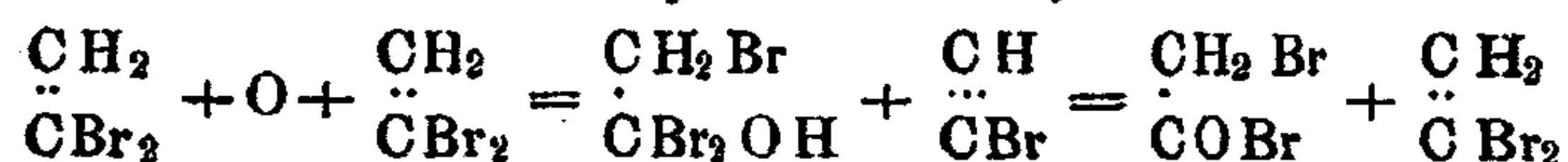
¹⁾ Diese Berichte XI, 316 und 1307. Demole glaubte mit sym. Dibromäthylen operirt zu haben; Anschütz hat aber (diese Berichte XII, 2075) die Unrichtigkeit der Ansicht nachgewiesen.

beobachtet wurde und darauffolgende Wiederabspaltung desselben sich in die Säureanhydride umwandeln:



bei einer solchen Annahme wäre es jedoch schwer zu erklären, warum neben den Säureanhydriden keine unveränderten Substitutionsproducte des Aethylenoxyds sich vorfinden und warum das durchgreifend gechlorte oder gebromte Aethylen bei der Oxydation intact bleibt. Der wirkliche Reactionsvorgang muss also ein anderer sein, und es drängt sich die Vermuthung auf, dass bei demselben, wie auch Demole hervorgehoben, eine wichtige Rolle dem Wasserstoff zukommt, denn oxydationsfähig erweisen sich, wie gesagt, nur diejenigen Derivate des Aethylens, in denen nicht alle Wasserstoffatome substituirt sind. Diese Rolle scheint mir in Folgendem zu bestehen: Unsymmetrisches Dibromäthylen z. B. ist, wie mir scheint, unfähig ein Sauerstoffatom zu addiren, strebt aber, sich mit OH und Br zu verbinden. Deshalb entzieht in Folge dieses Bestrebens und in Folge der Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff ein Molekül Dibromäthylen in Gemeinschaft mit dem Sauerstoff einem anderen Moleküle ein Atom Brom und ein Atom Wasserstoff und addirt auf diese Weise die Elemente der unterbromigen Säure.

Das Additionsproduct spaltet sich im Entstehungszustande in Bromacetylbromid und Bromwasserstoff, von denen der letztere sich mit C_2HBr wieder zu Dibromäthylen verbindet ¹⁾:



¹⁾ Es ist leicht möglich, dass bei der Oxydation des Dibromäthylens in erster Linie eine moleculare Verbindung des letzteren mit Sauerstoffmolekülen entsteht, welche dann weiter in der angegebenen Richtung zersetzt wird. Auf die Möglichkeit der Entstehung solcher Verbindungen weisen die allbekanntesten Beobachtungen von Schönbein hin, z. B. dass Bittermandelöl aus der Luft erst Sauerstoff absorbiert und dann langsam zu Benzoesäure oxydirt wird, oder die gleiche von Fudakowski (diese Berichte VI, 106) constatirte Eigenschaft des Petroleumbenzins erst sich mit passivem Sauerstoff zu beladen und dann oxydirt zu werden.

Die besprochenen, von Demole entdeckten Reactionen sind überhaupt so interessant, dass sie zur weiteren Forschung einladen. Wahrscheinlich werden ebenso in complicirter Weise die Oxydationen der Olefine und der ungesättigten Alkohole in wasserfreien Medien verlaufen. Diesbezügliche Experimente sind bereits im Gange, zur Zeit kann ich aber nur mittheilen, dass z. B. Hexylen

In ähnlicher Weise kann die Oxydation des Tribromäthylens zu Dibromacetyl bromid erklärt werden, und es ist von dem entwickelten Standpunkte aus verständlich, warum nur die wasserstoffhaltigen Halogensubstitutionsproducte des Aethylens vom trockenen Sauerstoff oxydirt werden, während die durchgreifend halogenisirten, ganz in ähnlicher Weise wie Zink nach den Versuchen von Traube¹⁾ und Kohlenoxyd nach den Untersuchungen von Dixon²⁾ in Abwesenheit von Wasser unverändert bleiben.

Nach all dem Mitgetheilten ist es sehr wahrscheinlich, dass die ungesättigten Verbindungen weder in Gegenwart von Wasser, noch in wasserfreien Medien sich direct mit Sauerstoff zu Oxyden mehrwerthiger Radicale vereinigen, weshalb die directe Entstehung von Hydroxylverbindungen in meinen Versuchen kaum bezweifelt werden kann³⁾. Vom thermochemischen Standpunkte aus kann sogar die

oder Allylalkohol trocknes Kaliumpermanganat nicht auflösen und von demselben, sogar in der Siedehitze nicht verändert werden, dass die Oxydation aber sofort erfolgt, wenn man die genannten Verbindungen zu Lösungen von Permanganat in Aceton oder Essigsäureanhydrid hinzugiebt. Ob sich bei diesen Reactionen die Lösungsmittel betheiligen, welche Producte dabei entstehen und dergleichen bleibt noch zu erforschen.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1877.

²⁾ Diese Berichte XVIII, Ref. 310 und XIX, Ref. 157.

³⁾ Gegen diese Auffassung des Oxydationsprocesses sind bereits Einwendungen von zwei Seiten erhoben worden. Zunächst hat Hazura (Monatshefte für Chem. 1888, 471) die Unrichtigkeit derselben bewiesen zu haben geglaubt und zwar durch folgende Gründe. Er hat beobachtet, was übrigens A. Saytzeff viel früher gethan hat, dass bei der Oxydation ungesättigter Säuren vermittelst Kaliumpermanganat in stärker alkalischen Lösungen bessere Ausbeuten an Oxysäuren erzielt werden, als in schwächer alkalischen. Von diesem günstigen Einflusse des Alkalis könne nun, wie er glaubt, meine Auffassungsweise keine Rechenschaft geben und sie sei deshalb unrichtig; die von A. Saytzeff aufgestellte Gleichung (Journ. für prakt. Chem. 1886, 300) erkläre dagegen den Vorgang richtig, denn gemäss derselben soll die Oxydation in zwei Phasen verlaufen, von denen die erste zur Bildung einer Glycidsäure führt, welche dann in der zweiten Phase, unter dem Einflusse des freien Alkali, Wasser addirt und in die correspondirende Polyoxysäure übergeht.

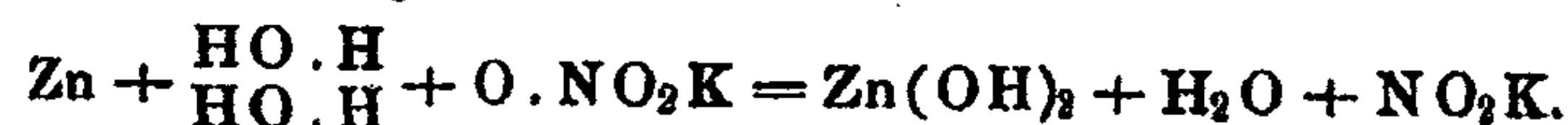
Wie unbegründet diese Speculationen sind, ist leicht einzusehen. Es ist klar, dass sie nur dann einen Werth hätten, wenn es sich constatiren liesse, dass in schwach alkalischen Lösungen, statt der Polyoxysäure, vorzüglich Glycidsäuren gebildet werden. Dies hat aber Hazura nicht nachgewiesen, und in Wirklichkeit entstehen, bei der Einwirkung des Permanganats auf ungesättigte Säuren, nur Oxysäuren und die Oxydationsproducte der letzteren, woraus gefolgert werden kann, dass der günstige Einfluss des Alkalis darin besteht, dass in seiner Gegenwart die primär entstehenden Oxysäuren, wahr-

Frage, warum eben Hydroxylderivate und keine Oxyde entstehen, beantwortet werden: es entstehen die ersteren, weil bei ihrer Bildung mehr Wärme frei wird, denn z. B. bei der Entstehung von Acetaldehyd aus Aethylen und Sauerstoff werden 33 Cal. entbunden, während bei der Umwandlung desselben Kohlenwasserstoffes gemäss der Gleichung



58.4 Cal. frei werden müssten.

Was nun die Weise, in welcher die Betheiligung des Wassers stattfindet, anbelangt, so können über dieselbe selbstverständlich verschiedene Ansichten geäussert werden. Früher, in meiner vorläufigen Mittheilung, stimmte ich der Voraussetzung von Traube zu, nach welcher bei autoxydativen Processen und bei der Oxydation von Zink in Gegenwart von Salpeter und Wasser letzteres dem oxydablen Körper seine Hydroxyle abtritt, während der Wasserstoff den passiven Sauerstoff resp. Salpeter reducirt:



Diese Auffassung erscheint aber wenig begründet und kann durch eine viel einfachere ersetzt werden, welche ich bereits in der am 7. Januar stattgehabten Sitzung der Russischen phys.-chem. Gesellschaft niedergelegt habe und welche derjenigen analog ist, welche zur Erklärung der von Demole entdeckten Reactionen gegeben ist. Es

scheinlich wegen Bildung basischer Salze, weniger leicht weiter oxydirt werden. Ebenso wenig beweisend ist auch das von Hazura angestellte Experiment mit Wasserstoffperoxyd.

Die andere Einwendung rührt von A. Einhorn (diese Berichte XXI, 3038) her. Dieser Forscher war bestrebt, die von ihm aufgestellte Structurformel für das Anhydroecgonin, $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N})\text{CH}:\text{CH} \cdot \text{COOH}$, durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat zu beweisen, erhielt aber dabei nicht die erwartete Dioxysäure, sondern Ecgonin. Statt aus diesen fehlgegriffenen Experimenten den Schluss zu ziehen, dass entweder dem Anhydroecgonin obige Formel nicht zukommt, oder dass diese Verbindung wegen des Einflusses der Gruppe $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}$ bei der Oxydation sich anders verhält, als andere ungesättigte Verbindungen, erklärt Einhorn meine Auffassung des Oxydationsvorgangs der letzteren für unwahrscheinlich und stellt die Ansicht auf, dass bei der Oxydation anfangs Anlagerung von Wasser und dann erst Oxydation stattfindet, ohne in Betracht zu ziehen, dass von diesem Standpunkte aus z. B. das bei der Oxydation des Aethylens entstehende Aethylenglycol auf Kosten der Oxydation des Aethylalkohols sich bilden müsste! Es mag noch bemerkt werden, dass die Oxydation des Ecgonins zu Cocayloxyessigsäure in gleicher Weise mit der Regel, nach welcher sich Oxysäuren oxydiren, im Widerspruche steht, weshalb diese Reaction nicht als ein Beweis für die Richtigkeit der von Einhorn vermutheten Structur des Ecgonins angesehen werden kann.

scheint mir nämlich, dass z. B. die Olefine unfähig sind, sich direct mit Sauerstoffatomen zu den Oxyden zweiwerthiger Radicale zu verbinden, ebenso wie ihnen die Fähigkeit abgeht, Wasser zu addiren, dass sie aber bestrebt sind, sich mit Hydroxylen zu verbinden. In Folge dieses Bestrebens und der Verwandtschaft von Sauerstoff zu Wasserstoff wird ein Molekül Wasser zersetzt und die hierbei entstehenden zwei Hydroxyle lagern sich an das Olefin an. Mit anderen Worten: die Olefine addiren gleichzeitig ein Atom Sauerstoff und ein Molekül Wasser:



In ähnlicher Weise, wie bei Oxydationen mit Permanganat von den ungesättigten Verbindungen die Elemente des Wasserstoffperoxyds fixirt werden, addiren dieselben bei der Oxydation mit Salpetersäure Hydroxyle und Salpetersäurereste. So entsteht z. B. bei der Einwirkung des letzteren Oxydationsmittels auf Diallyloxyessigsäure, wie Boulitsch¹⁾ gefunden, nicht die entsprechende Hydroxylverbindung, sondern der zugehörige Ester.

Warschau, den $\frac{15.}{27.}$ November 1888.

618. Ludwig Wolff: Ueber einige Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. November.)

Bei der Einwirkung von Anilin auf β -Bromlävulinsäure entsteht, wie ich kürzlich mitgetheilt habe²⁾, in guter Ausbeute Dimethylindol, und weitere Orientirungsversuche erlaubten damals schon den Schluss, dass das Diphenyldiisindol als Phenylindol aufzufassen sei, eine Vermuthung, die bald darauf durch E. Fischer und Schmitt³⁾ ihre Bestätigung fand.

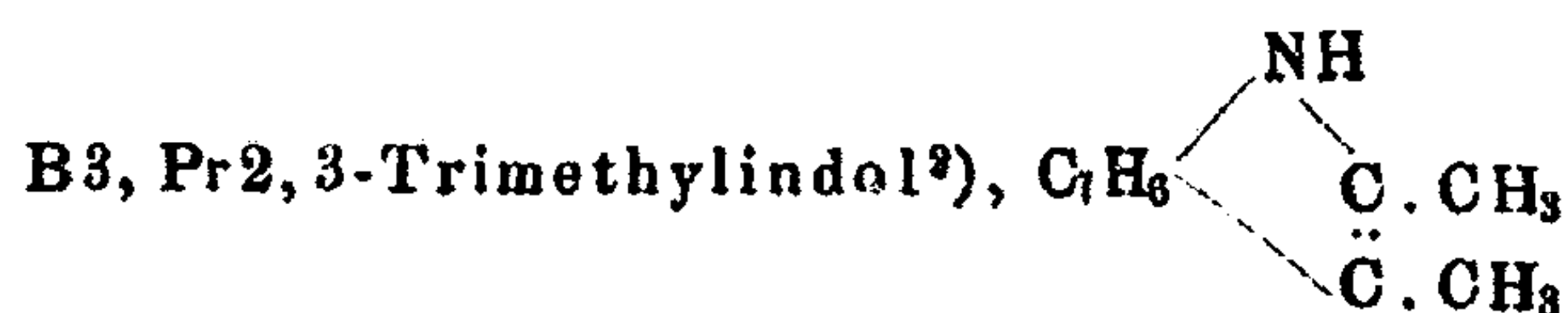
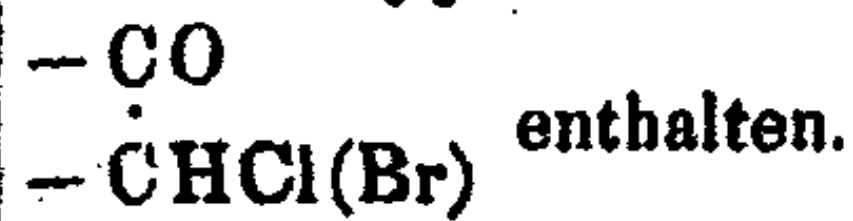
Im Folgenden werde ich nun zeigen, dass gleich dem Anilin auch sonstige primäre aromatische Aminbasen sowie Monoäthylanilin auf Bromlävulinsäure unter Bildung von Indolen einwirken, die so in einfachster Weise und meistens in guter Ausbeute erhalten werden können. Da nun, wie erwähnt, das Einwirkungsproduct von Anilin und Brom-

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 19, 37.

²⁾ Diese Berichte XXI, 123.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1071.

acetophenon als Phenylindol erkannt wurde, da ferner Nencki und Berlinerblau¹⁾ aus Anilin, Monochloraldehyd und Monochloraceton das Indol resp. Methylketol erhielten, so lässt sich diese Reaction wohl als typisch annehmen für Verbindungen, welche die Gruppe



Wird Bromlävulinsäure mit dem dreifachen Gewicht *p*-Toluidin gelinde erwärmt, so findet unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine heftige Reaction statt, zu deren Beendigung man etwa zehn bis fünfzehn Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die feste Masse zur Entfernung von unverändertem Toluidin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die restirenden, mit Harz untermischten Krystalle entweder direct aus Alkohol umkrystallisirt oder besser zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, wobei das Indol zwar langsam, aber in nahezu reinem Zustande übergeht. Für die Analyse wurde die mit Wasserdampf überdestillirte Verbindung nochmals aus warmem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0.3226 g gaben 0.9803 g Kohlensäure und 0.2338 g Wasser.

0.2896 g gaben bei 8.5° und 736 mm Druck 21.8 ccm Stickstoff.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$	Gefunden
C	83.01	82.87 pCt.
H	8.17	8.05 »
N	8.80	8.79 »

Die Base bildet weisse, eigenartig riechende Blättchen, welche bei 121.5° schmelzen; der Siedepunkt liegt bei 297° (corr.). Sie löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer in Wasser und wird von concentrirter Salzsäure leicht aufgenommen, aber daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Die Fichtenspahnreaction giebt sie nicht. Dieses Trimethylindol ist, wie auch das Pr 2, 3-Dimethylindol und das später erwähnte B 1, Pr 2, 3-Trimethylindol, ziemlich leicht veränderlich. Schon nach wenigen Tagen färben sich die Verbindungen gelb und zuletzt braun, und ein übereinstimmendes Verhalten zeigen auch ihre Eisessig-Lösungen beim Kochen mit etwas Eisenchlorid: Es tritt zuerst eine grüne, alsdann eine intensiv blaue Färbung auf.

¹⁾ Diese Berichte XX, 753 Ref. Wiener Monatshefte 8, 180.

²⁾ Nach der Bezeichnungsweise von E. Fischer. Ann. Chem. Pharm. 236, 121.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Alkohol in braunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 189°; es löst sich leicht in Benzol und heissem Alkohol.

Nitrosotrimethylindol, C_7H_6 $\begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \text{NO} \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, bildet sich auf

Zusatz der berechneten Menge Kaliumnitrits zur Lösung des Indols in Eisessig und wird aus der rothen Lösung mittelst Wasser in feinen, gelben Nadelchen gefällt, die zur Analyse aus warmem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

0.1978 g gaben bei 10.5° und 732 mm Druck 25.8 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 14.89	15.00 pCt.

Das Nitrosotrimethylindol bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, welche bei 73° schmelzen und sich in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Wasser schwer lösen; es zeigt die Liebermann'sche Reaction und wird durch Zinkstaub und Salzsäure in Trimethylindol zurückverwandelt.

B1, Pr2, 3-Trimethylindol, $C_{11}H_{13}N$,

wurde mittelst *o*-Toluidin genau wie die oben beschriebene isomere Verbindung dargestellt, mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.2070 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.6275 g Kohlen- säure und 0.1552 g Wasser.

0.2162 g lieferten bei 12° und 743 mm Druck 16.2 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{11}H_{13}N$	Gefunden
C 83.01	82.70 pCt.
H 8.17	8.30 >
N 8.80	8.69 >

Die Verbindung stellt weisse Blättchen vor, welche bei 79° schmelzen; gegen Lösungsmittel und Eisenchlorid verhält sie sich genau wie die vorerwähnte isomere Base. Der Siedepunkt liegt bei 282—283° (uncorr.)

Das Pikrat $C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_2 \begin{matrix} \text{(NO}_2\text{)}_3 \\ \text{(OH)} \end{matrix}$ (von Hrn. stud. Schmitz-Dumont dargestellt und analysirt) krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin in purpurrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 152°.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_4O_7$	Gefunden
C 52.57	52.47 pCt.
H 4.12	4.23 >



Zur Darstellung dieser Verbindung wird ein Gemisch von 1 Theil Bromlävulinsäure und 3 Theilen Monoäthylanilin bis zum Eintritt der Reaction erwärmt und nach Beendigung derselben etwa eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man giesst alsdann die resultirende, zähflüssige Masse in verdünnte Salzsäure, schüttet das ungelöste harzige Oel mit Aether aus und destillirt den ätherischen Rückstand mit Wasserdämpfen; dabei geht das Indol als hellgelb gefärbtes Oel langsam über, das dem Destillat mittelst Aether entzogen und direct destillirt wird. Die Ausbeute ist recht schlecht und konnte auch trotz mannichfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht erhöht werden.

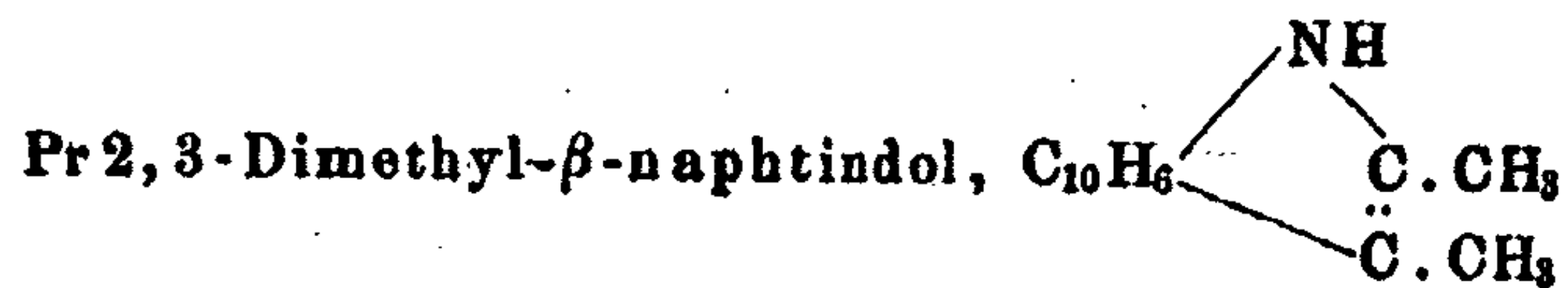
Das Aethyldimethylindol ist ein gelbliches Oel, das bei 280—282° (uncorr.) siedet und sich nach Verlauf weniger Tage roth färbt. Es besitzt den lang anhaltenden Geruch der Indole, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und wird auch von Wasser etwas aufgenommen. Seine Eisessiglösung färbt sich auf Zusatz von Kaliumnitrit tief braun und Wasser fällt daraus ein dunkel gefärbtes Harz. Kocht man die Eisessiglösung mit etwas Eisenchlorid oder besser mit Kaliumbichromat, so tritt eine intensiv rothe, sehr charakteristische Färbung auf.

Die Verbindung wurde in Form des Pikrates analysirt, das sich aus heissem Alkohol in tief roth gefärbten Nadelchen ausscheidet; dieselben schmelzen bei 105° und lösen sich ziemlich leicht in Benzol mit rother Farbe auf.

0.2385 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.4725 g Kohlensäure und 0.1024 g Wasser.

0.2187 g gaben bei 12° und 769 mm Druck 24.2 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{12}H_{15}N \cdot C_6H_4 \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ (OH) \end{matrix}$		Gefunden.
C	53.73	54.00 pCt.
H	4.47	4.73 >
N	13.93	13.57 >



Erhitzt man Bromlävulinsäure mit der 3.5-fachen Menge β-Naphtylamin bis zum Beginn der unter starker Wärmeentbindung verlaufenden Reaction, so bläht sich das Gemenge stark auf, schmilzt zusammen und erstarrt schliesslich zu einer orangerothern, spröden Masse. Dieselbe

wird wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht und der feste Rückstand bei vermindertem Druck der Destillation unterworfen, wobei die Base als ein gelbes, bald erstarrendes Oel übergeht, während der grösste Theil des Harzes im Destillirkölbchen zurückbleibt. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren genügt, um die Substanz in völlig reinem Zustande darzustellen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base gab folgende Zahlen:

0.2290 g gaben 0.7214 g Kohlensäure und 0.1401 g Wasser.

0.2098 g gaben bei 7° und 746 mm Druck 12.6 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{13}N$	Gefunden
C	86.15	85.89 pCt.
H	6.66	6.79 »
N	7.17	7.15 »

Das Dimethyl- β -naphthindol krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, spröden Täfelchen vom Schmp. 132°, die das Licht stark brechen und sich an der Luft violett färben. Der Siedepunkt liegt oberhalb 360°. Von Aether und Benzol wird es sehr leicht, schwieriger von kaltem Alkohol und Eisessig aufgenommen, in Wasser ist es unlöslich; gegen concentrirte Salzsäure verhält es sich wie die übrigen Indole. Die concentrirte alkoholische Lösung zeigt eine violette Fluorescenz. Es riecht sehr schwach und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig.

Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von etwas Salzsäure und Kaliumbichromat schön grün; die gleiche Erscheinung tritt auf beim Kochen der Lösung mit Eisenchlorid. Ein krystallisirtes Nitrosamin konnte mittelst Kaliumnitrit nicht erhalten werden.

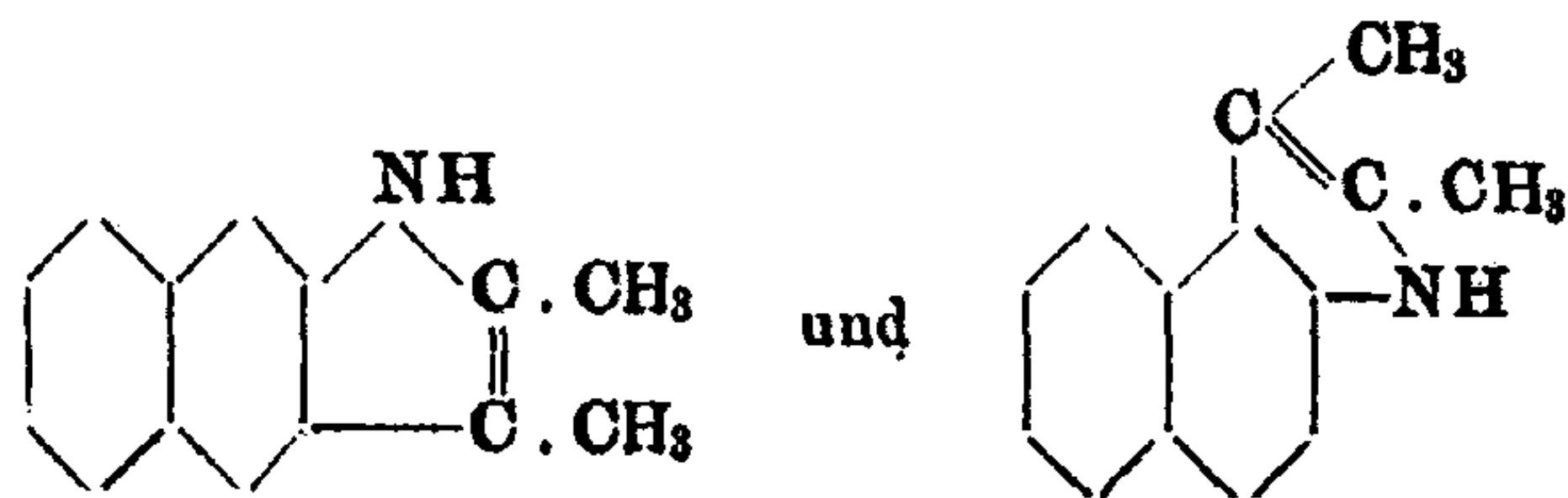
Das Pikrat stellt dunkelbraune, glänzende Nadelchen vor, die bei 175° sich verflüssigen.

Diese Verbindung ist offenbar isomer mit einem Pr 2, 3-Dimethyl- β -naphthindol (Schmp. 126°), das Steche¹⁾ durch Erhitzen von Methyl-naphthindolessigsäure erhalten hat, denn beide Basen haben nicht nur verschiedene Schmelzpunkte, sondern unterscheiden sich auch in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid. Und in der That lässt die Theorie sowohl bei dem Verfahren von E. Fischer²⁾ als auch bei dem beschriebenen die Bildung zweier isomeren Indole voraussehen, da die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 369.

²⁾ Vgl. Schlieper, Ann. Chem. Pharm. 236, 174.

Ringschliessung durch zwei verschiedene Kohlenstoffatome ermöglicht werden kann. Man gelangt so zu den Formeln:



ohne dass sich bis jetzt entscheiden lässt, welche derselben der Verbindung von Steche resp. der meinigen entspricht.

Für 2,3-Dimethyl- α -naphthindol, $C_{14}H_{13}N$, wurde aus α -Naphthylamin genau wie die besprochene β -Verbindung dargestellt und gereinigt; es krystallisiert aus warmem Alkohol in kleinen, weissen Körnern oder Prismen, die bei 150° schmelzen. Die Ausbeute ist gering.

Für die folgende Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

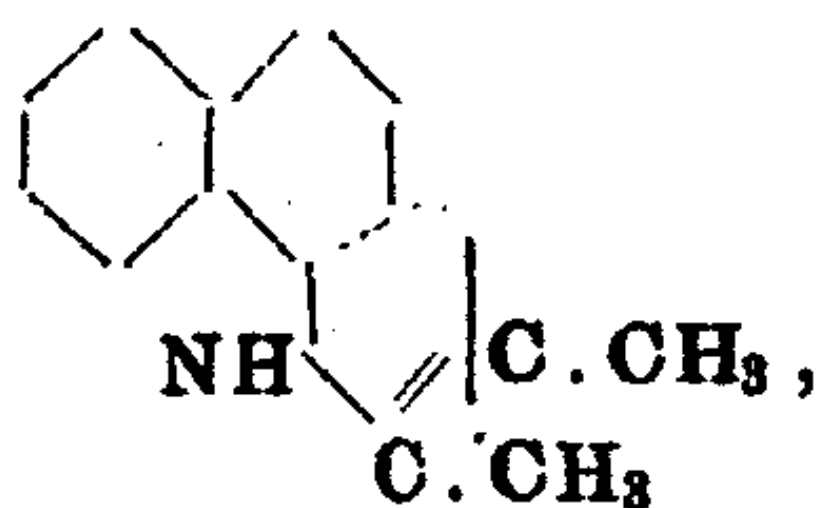
0.1942 g gaben 0.614 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.

0.2096 g gaben bei 10° und 749 mm Druck 12.7 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{13}N$	Gefunden
C	86.15	86.22 pCt.
H	6.66	6.59 >
N	7.17	7.14 >

Die Base löst sich leicht in Aether, Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, in Wasser ist sie unlöslich; die Lösung in concentrirter Salzsäure wird durch Wasser gefällt. Sehr charakteristisch für das Indol ist die Wirkung einzelner Oxydationsmittel; so verursacht eine Spur Eisenchlorid in der kochenden Eisessiglösung eine schöne kirschrothe Färbung, während kleine Quantitäten Kaliumbichromats in der warmen Lösung ein intensives Blau hervorrufen.

Die Constitution dieser Verbindung findet höchst wahrscheinlich ihren Ausdruck in der Formel



wonach die Base also noch den Pyrrolring enthielte, doch kann nach

den Untersuchungen von Ekstrand und Bamberger über α_1 - α_2 -substituirte Naphtaline auch das Schema



in Betracht gezogen werden ¹⁾).

Hrn. Dr. A. Dietzel spreche ich für die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung einzelner Versuche zu Theil werden liess, meinen besten Dank aus.

Strassburg, den 26. November 1888.

619. J. Messinger: Titrimetrische Bestimmung von Aceton in Methylalkohol.

[Mittheilung aus dem anorgan. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. November.)

Der Methylalkohol, welcher in Anilinfarbenfabriken Anwendung findet, muss möglichst rein sein und darf nur einen ganz geringen Acetongehalt besitzen. Es liegt sowohl im Interesse der Anilinfarben- wie der Methylalkoholfabrikanten, den Acetongehalt eines Methylalkohols genau und rasch bestimmen zu können.

Lieben²⁾ hat bereits im Jahre 1870 in seiner Arbeit über »Entstehung von Jodoform und Anwendung dieser Reaction in der chemischen Analyse« darauf hingewiesen, dass Aceton in wässriger Lösung mit Jod und Kali einen reichlichen Niederschlag von Jodoform giebt und dass diese Reaction auf Aceton sehr empfindlich ist. In einer Nachschrift³⁾ zu dieser Arbeit giebt Lieben ferner an, dass Methylalkohol nicht in die Reihe der jodoformgebenden Körper gehöre und bemerkt hierzu Folgendes: »Man wird sich daher künftig dieser Reaction mit grossem Vortheil zur Prüfung des Methylalkohols auf seine Reinheit

¹⁾ Vergl. Schlieper, Ann. Chem. Pharm. 239, 230.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 218.

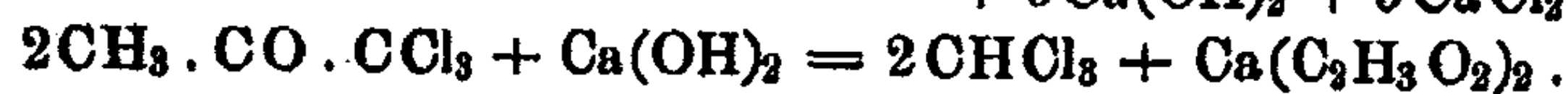
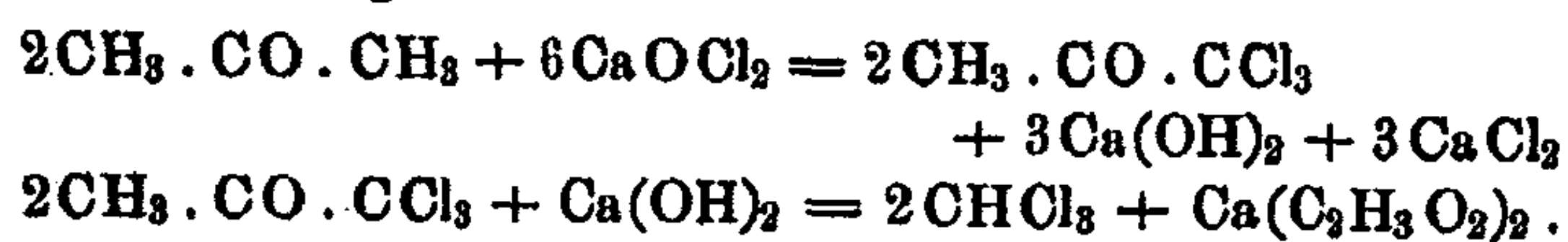
³⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 377.

bedienen können. Entstehung von Jodoform deutet auf Verunreinigung (Aceton, Aethylalkohol) hin. G. Krämer¹⁾ hat ein auf obige Reaction beruhendes Verfahren ausgearbeitet, nach welchem der zu untersuchende Methylalkohol in einem Mischcylinder mit Natron- und Jodlösung geschüttelt und das gebildete Jodoform mit Aether ausgezogen wird. Eine aliquote Menge des angewandten Aethers wird auf einem tarirten Uhrglase verdampft und der Rückstand gewogen. Aus der gefundenen Menge Jodoform berechnet er den Acetongehalt.

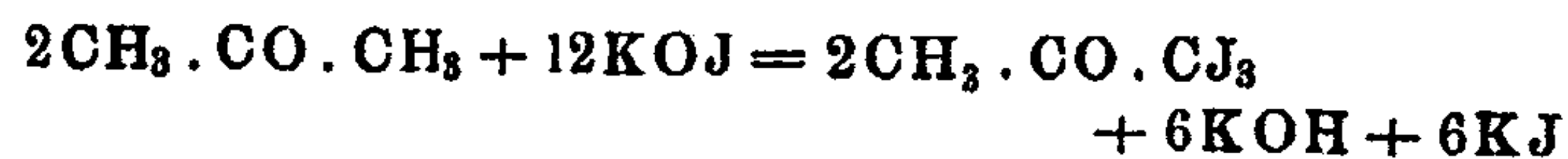
Abgesehen davon, dass eine gewichtsanalytische Bestimmung für den technischen Chemiker viel zu zeitraubend und das Arbeiten mit Aether auch ziemlich mühsam ist, erhält man bei schwach acetonhaltigem Methylalkohol etwas zu hohe Zahlen, was nach Krämer auf den Umstand zurückzuführen ist, dass die ätherische Lösung Spuren von Jodiden enthält, die als Jodoform mit zur Wägung kommen.

Es ist mir gelungen, ein titrimetrisches Verfahren auszuarbeiten, welches an Einfachheit und Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Nach den Untersuchungen von Orndorff und Jessel²⁾ entstehen bei der Einwirkung von Chlorkalk auf Aceton: Chloroform, Calciumhydroxyd, Chlorcalcium und Calciumacetat. Nach ihrer Auffassung bildet sich zuerst Trichloracetone, welches dann mit Calciumhydroxyd Chloroform und essigsäures Calcium bildet:



Bei der Zersetzung des Acetons mit Jod in alkalischer Lösung wirkt das unterjodigsaure Kalium ebenfalls in der Weise, dass zwölf Moleküle desselben, aus zwei Molekülen Aceton, zwei Moleküle Jodoform bilden:



Das überschüssige Jod befindet sich als unterjodigsaures Kalium und Jodkalium in Lösung:



Giebt man nun eine bestimmte Menge Jod in die alkalische Lösung des zu untersuchenden Methylalkohols, so werden zwölf Moleküle unterjodigsaures Kalium zwei Moleküle Aceton zersetzen, demgemäss drei Moleküle Jod für ein Molekül Aceton nöthig sein. Säuert man nach vollkommener Zersetzung des Acetons das zu unter-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1000.

²⁾ Amer. Chem. Journ. 1880, 10, 363.

suchende Gemisch an, so wird das überschüssige Jod, welches als unterjodigsaures Kalium und Jodkalium sich befindet, in Freiheit gesetzt:



Das freigewordene Jod kann nun mit einer Lösung von Natriumthiosulfat titriert werden. Aus der Differenz erfährt man die zur Jodoformbildung nöthige Menge Jod, beziehungsweise die im Alkohol enthaltene Menge Aceton.

Zur Ausführung der Analyse sind nöthig:

- I. $\frac{1}{6}$ norm. Jodlösung.
- II. $\frac{1}{10}$ norm Natriumthiosulfat.
- III. Salzsäure von spec. Gew. 1.025.
- IV. Kalilauge (56 g Kaliumhydroxyd gelöst in 1 L Wasser).
- V. Eine Flasche, mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel, von 250 ccm Inhalt.
- VI. Eine in Hundertel oder in Zehntel eingetheilte 1 ccm Pipette.
- VII. Stärkelösung.

Da das käufliche Kaliumhydroxyd fast stets Nitrite enthält, müssen vor Beginn der Analyse 20 ccm der Kalilauge (56 g Kaliumhydroxyd im Liter) mit 1—2 dg Jodkalium versetzt werden; nach dem Ansäuern mit Salzsäure wird das freigewordene Jod, unter Zugabe von Stärkelösung mit $\frac{1}{10}$ norm. Natriumthiosulfat titriert. Die verbrauchte Menge wird von der, bei der Analyse angewandten Anzahl Cubikcentimeter Natriumthiosulfat in Abzug gebracht.

Ausführung der Analyse.

Man bringt 20 ccm oder bei Methylalkoholen von höherem Acetongehalt 30 ccm Kalilauge (aber stets genau gemessen) und 1—2 ccm des zu untersuchenden Methylalkohols¹⁾ in die Stöpselflasche und schüttelt tüchtig um. Hernach lässt man aus einer Bürette eine bestimmte Menge Jod (20—30 ccm) hinzutropfen und schüttelt $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Minute bis die Lösung klar erscheint, dann säuert man mit Salzsäure (1.025) an²⁾, lässt $\frac{1}{10}$ norm. Natriumthiosulfat im Ueberschuss hinzu, versetzt mit Stärke und titriert mit Jodlösung zurück.

Die Berechnung der Analyse wird in folgender Weise vorgenommen:

¹⁾ Bei der Untersuchung von reiner Handelswaare können auch 10 bis 15 ccm Methylalkohol zur Analyse verwendet werden.

²⁾ Man giebt eine eben solche Anzahl Cubikcentimeter Salzsäure, wie man Kalilauge angewendet hat.

Ein Molekül Aceton (58) braucht drei Moleküle Jod (762) um ein Molekül Jodoform zu bilden:

$$762 : 58 = m : y$$

m = gefundene Menge Jod
 y = entsprechende Menge Aceton

$$y = m \cdot \frac{58}{762} = 0.07612.$$

Sind bei der Analyse n ccm Methylalkohol angewandt worden, dann enthalten 100 ccm Methylalkohol χ g Aceton:

$$n : m \cdot 0.07612 = 100 : \chi$$

$$\chi = \frac{m}{n} \cdot 7.612.$$

Da gewöhnlich $n = 1$ ist, findet man das Gewicht Aceton in 100 ccm Alkohol, indem man die gefundene Menge Jod mit 7.612 multiplicirt:

$$\chi_1 = m \cdot 7.612.$$

Bei Anwendung von $\frac{1}{5}$ norm. Jodlösung enthält 1 ccm Lösung 0.0245 g Jod, wir können demgemäss χ_2 für 1 ccm Jodlösung berechnen:

$$\chi_2 = 0.0254 \times 7.612 = 0.1933448 \text{ Aceton,}$$

χ_2 ist gleich der Gewichtsmenge Aceton in 100 ccm Methylalkohol, die 1 ccm einer $\frac{1}{5}$ norm. Jodlösung zu zersetzen im Stande ist, falls 1 ccm Methylalkohol zur Analyse verwendet wurde. Sind r ccm Jod verbraucht worden, dann ist:

$$\chi = \frac{r \cdot \chi_2}{n}.$$

Um die Genauigkeit des Verfahrens zu prüfen, habe ich gewogene Mengen chemisch reines Aceton (aus Bisulfit) mit chemisch reinem Methylalkohol (aus Oxalat) auf 100 ccm verdünnt und auf diese Weise Lösungen dargestellt, die 0.2—2 pCt. Aceton enthielten. Ferner habe ich Aceton in wässriger Lösung und auch einige Handelsmethylalkohole untersucht.

Beleganalysen:

- I. 1 ccm Gemisch wurde mit 30 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 37 ccm Natriumthiosulfat ¹⁾.
- II. 1 ccm Gemisch wurde mit 30 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 37.1 ccm Natriumthiosulfat.
- III. 1 ccm Gemisch wurde mit 30 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 37.00 ccm Natriumthiosulfat.
- IV. 1 ccm Gemisch wurde mit 30 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 37.15 ccm Natriumthiosulfat.

¹⁾ 1 ccm Natriumthiosulfatlösung = 0.5138 ccm Jodlösung = 0.01255 g Jod.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 2.05	2.04	2.03	2.04	2.03 pCt.
I. 1 ccm des Gemisches mit 21 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 25.16 ccm Natriumthiosulfat.				
II. 1 ccm des Gemisches mit 22 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 27.7 ccm Natriumthiosulfat.				
III. 1.28 ccm des Gemisches mit 24.3 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 27.5 ccm Natriumthiosulfat.				
IV. 1.50 ccm des Gemisches mit 23 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 22 ccm Natriumthiosulfat.				

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 1.48	1.45	1.44	1.44	1.44 pCt.
I. 1.67 ccm Gemisch mit 22.1 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 25.5 ccm Natriumthiosulfat.				
II. 1.14 ccm Gemisch mit 19.2 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 25 ccm Natriumthiosulfat.				
III. 1 ccm Gemisch mit 21 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 30 ccm Natriumthiosulfat.				
IV. 1 ccm Gemisch mit 20.2 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 28 ccm Natriumthiosulfat.				

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	VI.
Aceton 1.07	1.00	1.03	1.03	1.07 pCt.
I. 1.2 ccm Gemisch mit 25.75 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 39 ccm Natriumthiosulfat.				
II. 1 ccm Gemisch mit 20.25 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 30.5 ccm Natriumthiosulfat.				
III. 1 ccm Gemisch mit 20.7 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 31.5 ccm Natriumthiosulfat.				
IV. 1.6 ccm Gemisch mit 25.2 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 34 ccm Natriumthiosulfat.				
V. 1.4 ccm Gemisch mit 30.3 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 46 ccm Natriumthiosulfat.				

Berechnet	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
Aceton 0.89	0.88	0.85	0.84	0.89	0.88 pCt.
I. 1 ccm des Gemisches mit 16.1 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 24 ccm Natriumthiosulfat.					
II. 1 ccm des Gemisches mit 15.3 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 22.4 ccm Natriumthiosulfat.					
III. 1.6 ccm des Gemisches mit 22.5 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 31.5 ccm Natriumthiosulfat.					
IV. 1.4 ccm des Gemisches mit 15.8 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitriert mit 20.10 ccm Natriumthiosulfat.					

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 0.72	0.70	0.70	0.70	0.70 pCt.

I. 1 ccm Gemisch mit 11.2 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 17 ccm Natriumthiosulfat.

II. 1.4 ccm Gemisch mit 18.85 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 30.1 ccm Natriumthiosulfat.

III. 1.6 ccm Gemisch mit 20.6 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 32.5 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 1.72 ccm Gemisch mit 16.6 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 24.1 ccm Natriumthiosulfat.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 0.46	0.46	0.45	0.45	0.45 pCt.

I. 1 ccm Gemisch mit 9 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 15.2 ccm Natriumthiosulfat.

II. 1.95 ccm Gemisch mit 8.8 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 12.10 ccm Natriumthiosulfat.

III. 1.98 ccm Gemisch mit 10.8 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 15.7 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 3 ccm Gemisch mit 17.9 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 27.5 ccm Natriumthiosulfat.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 0.26	0.22	0.24	0.26	0.23 pCt.

Aceton aus wässriger Lösung.

I. 1 ccm der wässrigen Lösung mit 21 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 20.7 ccm Natriumthiosulfat.

II. 1 ccm der wässrigen Lösung mit 20.1 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 18.7 ccm Natriumthiosulfat.

III. 0.91 ccm der wässrigen Lösung mit 18.9 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 18.5 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 1 ccm der wässrigen Lösung mit 16.6 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 12.1 ccm Natriumthiosulfat.

Berechnet	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton 1.95	1.93	1.95	1.92	1.93 pCt.

Handels-Methylalkohole.

I. 3 ccm Methylalkohol mit 6.7 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 8.9 ccm Natriumthiosulfat.

II. 4 ccm Methylalkohol mit 5.6 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 5.8 ccm Natriumthiosulfat.

III. 5 ccm Methylalkohol mit 26.3 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 44.1 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 6 ccm Methylalkohol mit 25.25 ccm Jodlösung versetzt; zurücktitrirt mit 41.4 ccm Natriumthiosulfat.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton	0.131	0.121	0.133	0.123 pCt.

(Handelsproduct purissimum.)

I. 10 ccm Methylalkohol mit 6 ccm Jodlösung; zurücktitrirt mit 5.3 ccm Natriumthiosulfat.

II. 8 ccm Methylalkohol mit 6.6 ccm Jodlösung; zurücktitrirt mit 7.2 ccm Natriumthiosulfat.

III. 14 ccm Methylalkohol mit 8.2 ccm Jodlösung; zurücktitrirt mit 7.1 ccm Natriumthiosulfat.

IV. 11 ccm Methylalkohol mit 8.5 ccm Jodlösung; zurücktitrirt mit 9.2 ccm Natriumthiosulfat.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
Aceton	0.060	0.067	0.060	0.063 pCt.

Aachen, den 26. November 1888.

620. C. Liebermann: Ueber Cinnamylcocaïn.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Nov. 1888).

Im Anschluss an die von Giesel und mir¹⁾ bewerkstelligte Ueberführung des Ecgonins in Benzoylcegonin, habe ich jetzt auch andere Acylirungen²⁾ und speciell die Einführung des Cinnamyls in Ecgonin vorgenommen.

Zur Gewinnung des erforderlichen Zimmtsäureanhydrids wurde Cinnamylchlorid in der Weise dargestellt, dass Zimmtsäure mit wenig überschüssigem Phosphortrichlorid (gleiche Gewichte) zum dünnen Brei angerieben und ca. 1½ Stunden im Wasserbade erhitzt wurde. Das überschüssige Phosphortrichlorid wurde im luftverdünnten Raum zunächst abdestillirt, und dann im möglichsten Vacuum auch das Cinnamylchlorid überdestillirt. Dasselbe ging unter 25 mm Druck bei

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3196.

²⁾ Für die Einführung von Säureradikalen fehlt es bisher an einer allgemeinen Bezeichnung, wie sie für die Einführung von Alkoholradikalen in dem sehr bequemen Ausdruck »Alkyliren« im Gebrauch ist. Der Ausdruck »Acyliren« (wobei »Acyl« = »Säureradikal«) scheint mir hierfür recht geeignet.

154° C. (uncorr.) über. Das heftige Stossen vermeidet man leicht, indem man den auf dem Sandbad erhitzten Siedekolben gleichzeitig mit der freien Flamme von oben bestreicht.

Das Zimmtsäureanhydrid wurde durch etwa 1stündiges Digeriren gleicher Moleküle Cinnamylchloride und zimmtsäuren Natrons im Wasserbade in üblicher Weise gewonnen. Es erwies sich als etwas chlorhaltig: durch Umkrystallisiren aus Benzol, in dem es in der Wärme leicht löslich ist, eventuell unter nachträglichem Zusatz von Petroläther, lässt es sich gut zu schönen farblosen Nadeln umkrystallisiren, die, wenn man die erstanschiessenden Theile beseitigt, chlorfrei sind.

Später habe ich das Anhydrid auch nach den von Anschütz (Lieb. Ann., Bd. 226, S. 12 ff.) angegebenen Methoden aus Cinnamylchlorid und entwässerter Oxalsäure, sowie auch aus Zimmtsäure und Essigsäureanhydrid dargestellt. Der letztere Weg ist der expeditivste; bei dreistündigem Erhitzen gleicher Gewichte Zimmtsäure und Essigsäureanhydrid wurden gegen 70 pCt. der theoretischen Menge an Zimmtsäureanhydrid erhalten. Der Schmelzpunkt des Anhydrids liegt etwas höher als angegeben, bei 130°.

Cinnamylecgonin, $C_9H_{14}(C_9H_7O)NO_3$. Die Cinnamyleinführung in das Ecgonin geschah mittelst Zimmtsäureanhydrid in derselben Weise, die Giesel und ich bei der Benzoylirung (l. c.) anwandten. Nach dem Erhitzen der Mischung von Ecgonin, Wasser und Zimmtsäureanhydrid im Wasserbade und nachdem dieselbe noch über Nacht gestanden hatte, wurde sie mit ihrem 6—8 fachen Gewicht Wasser angerieben, von unverändertem Zimmtsäureanhydrid und gebildeter Zimmtsäure abfiltrirt und dann mit Aether erschöpft um alle Zimmtsäure zu entfernen. Die wässrige Lösung wird nun eingedampft und erstarrt bald zu einem Haufwerk schöner Nadeln von Cinnamylecgonin, die beträchtlich schwerer löslich als Ecgonin sind, und sich schon äusserlich leicht von dem letzteren unterscheiden lassen. Die Mutterlaugen geben beim Eindampfen noch eine zweite Krystallisation von Cinnamylecgonin, welche mit der ersten vereinigt wurde; die davon noch entfallenden Mutterlaugen bestehen fast nur aus unverändertem Ecgonin.

Die Ausbeute an Cinnamylecgonin bleibt hinter der bei der Benzoylirung des Ecgonins erhaltenen nicht unbeträchtlich zurück, wir erhielten nur etwa 60 pCt. des angewandten Ecgonins an Cinnamylecgonin.

Das Cinnamylecgonin ist in Alkohol leicht löslich, durch Aether wird es gefällt. Beim Zusatz nicht zu grosser Mengen Aether zur alkoholischen Lösung krystallisirt es in schönen, glasglänzenden, spiess- und halmartigen Nadeln, welche im Trockenschrank nicht matt werden,

und kein Krystallwasser enthalten. Sie schmelzen bei 216° unter Zersetzung.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{14}(C_9H_7O)NO_3$
C	68.67	68.57 pCt.
H	6.72	6.66 „
N	4.43	4.44 „

Mit Goldchlorid giebt Cinnamylecgonin eine in Wasser unlösliche, gelbe, flockigkrystalline Fällung, mit Platinchlorid einen gelblich-weißen Niederschlag. Aus alkoholischer angesauerter Lösung des Cinnamylecgonins fällt mit verdünnter wässriger Goldchloridlösung das Salzsäure Cinnamylecgoningoldchlorid, $C_9H_{14}(C_9H_7O)NO_3 \cdot HClAuCl_3$, wasserfrei.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{29}O_4NAuCl_4$
Au	30.11	29.99 pCt.

Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich das Cinnamylecgonin leicht in Zimmtsäure und Ecgonin. Von verdünnter Permanganatlösung wird es schon in der Kälte augenblicklich unter Auftreten von Bittermandelölgeruch reducirt (Unterschied von Benzoylecgonin). Verdünnte Chromsäurelösung wirkt dagegen unter diesen Umständen nicht ein.

Cinnamylcocaïn, $C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3$, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte methylalkoholische Lösung von Cinnamylecgonin bereitet.

Die Lösung wurde ohne zu erhitzen 24 Stunden verschlossen stehen gelassen, dann Salzsäuregas und Methylalkohol im Luftstrom zum Theil verjagt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Aether nahm eine nicht ganz unbeträchtliche Menge Zimmtsäuremethyläther auf, welcher beim Verdunsten des abgehobenen Aethers zurückblieb, und an seiner Wasserunlöslichkeit, dem Schmelzpunkt ($33-34^{\circ}$) und Siedepunkt (255° uncorr.) erkannt wurde. Derselbe rührt von einer theilweisen Zersetzung des Cinnamylecgonins oder Cocaïns durch die Salzsäure her.

Nachdem aus der ausgeätherten wässrigen Flüssigkeit der anhaftende Aether durch einen Luftstrom verjagt war, wurde dieselbe mit kohlen-saurem Natron übersättigt. Das Cinnamylcocaïn scheidet sich dabei zuerst in feinen Oeltröpfchen milchig aus, erstarrt aber bald krystallinisch. Die von dieser Fällung abfiltrirte Flüssigkeit giebt beim Schütteln mit Aether noch kleine Mengen Cinnamylcocaïns an diesen ab. Die Ausbeute an Cinnamylcocaïn war bisher nicht ganz befriedigend und betrug nur etwa 50 pCt. der theoretischen, doch dürfte sie sowohl wie die Ausbeute an Cinnamylecgonin durch Aufsuchung günstigerer Versuchsbedingungen wohl leicht beträchtlich gesteigert

werden können. Cinnamylcocaïn ist wie das gewöhnliche Cocaïn in Wasser fast unlöslich, in Alkohol löst es sich gut, desgleichen in Aether, Aceton, Chloroform und Benzol; auch in heissem Petroläther ist es löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in wasserklaren, zu Rosetten gruppirten Nadeln. Ueberhaupt besitzt es ein grosses Krystallisationsvermögen, wodurch es sich leicht von dem isomeren Isatropylcocaïn unterscheidet. Namentlich aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn wird es beim Verdunsten in schönen messbaren, glasglänzenden flächenreichen Krystallen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 121° , so dass die Schmelzpunktsdifferenzen vom acyilirten Ecgonin zu dessen Methyläther bei den Cinnamylderivaten fast dieselbe sind, wie bei den Benzoylderivaten. Die Verbindung erwies sich übrigens auch nach dem Umkrystallisiren noch etwas chlorhaltig. (Gefunden 0.3 pCt. Chlor.)

Bei der Analyse ergab das Cinnamylcocaïn:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{23}NO_4$
C	69.54	69.83 pCt.
H	7.32	6.99 »

Später erhielt ich es auch chlorfrei. Es spaltet sich leicht und quantitativ durch einstündiges Kochen mit Salzsäure im Wasserbade am Rückflusskühler nach der Gleichung:



	Gefunden	Berechnet
Zimmtsäure	44.1	44.9 pCt.
Salzsaures Ecgonin	67.0	67.3 »

Die bei dem Versuch erhaltene Zimmtsäure und das salzsaure Ecgonin erwiesen sich als rein.

Aus der concentrirten alkoholischen Lösung des Cinnamylcocaïns fällt nach Zusatz von wenig alkoholischer Salzsäure durch viel absoluten Aether das salzsaure Salz zuerst als Milch aus, die sich nach einiger Zeit in farblose Nadelchen verwandelt. Die wässrige Lösung des Chlorhydrats oxydirt sich in Folge der Anwesenheit des Zimmtsäurerestes durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte augenblicklich unter Auftreten von Bittermandelölgeruch (Unterschied vom isomeren Isatropylcocaïn und vom Cocaïn).

Saure wässrige Lösungen von Cinnamylcocaïn geben mit Pikrinsäure eine gelbe, harzige, mit Obromsäure eine schön orange, mit Quecksilberchlorid eine weisse, mit Goldchlorid eine citronengelbe, flockig krystalline, mit Platinchlorid eine zuerst amorphe, helle Färbung, welche sich allmählich in schwerere Krystallnadeln umwandelt. Aus der angesäuerten alkoholischen Lösung fällt das salzsaure Cinnamylcocaïnplatinchlorid $[C_9H_{13}(C_9H_7O)(CH_3)NO_3 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$, so-

gleich in mikroskopischen Nadeln, welche wasserfrei sind und bei 217° schmelzen:

	Gefunden	Ber. für $(C_{19}H_{23}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	18.43	18.22 pCt.

Höchst wahrscheinlich bildet Cinnamylcocaïn einen der Begleiter des pflanzlichen Rohcocaïns, wie aus dem Auftreten des Bittermandelöls bei der Oxydation des Rohcocaïns geschlossen werden muss. Nachdem die Verbindung jetzt auf synthetischem Wege bekannt geworden, dürfte auch ihre Auffindung im Rohcocaïn wesentlich erleichtert sein.

Die physiologische Wirkung des Cinnamylcocaïns wird im Laboratorium des Hrn. Prof. Liebreich untersucht werden.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

621. Richard Meyer und Otto Oppelt: Zur Kenntniss des Fluoresceïns.

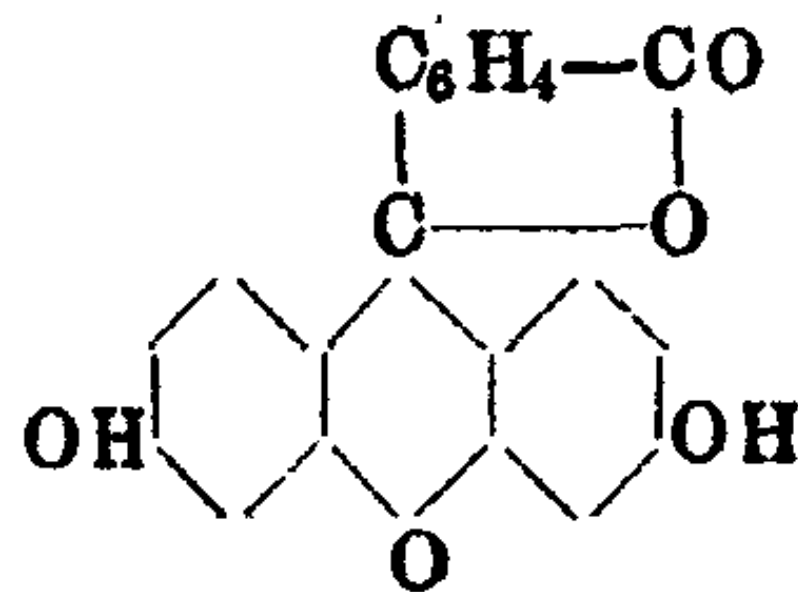
[Mitgetheilt von Richard Meyer.]

(Eingegangen am 29. November.)

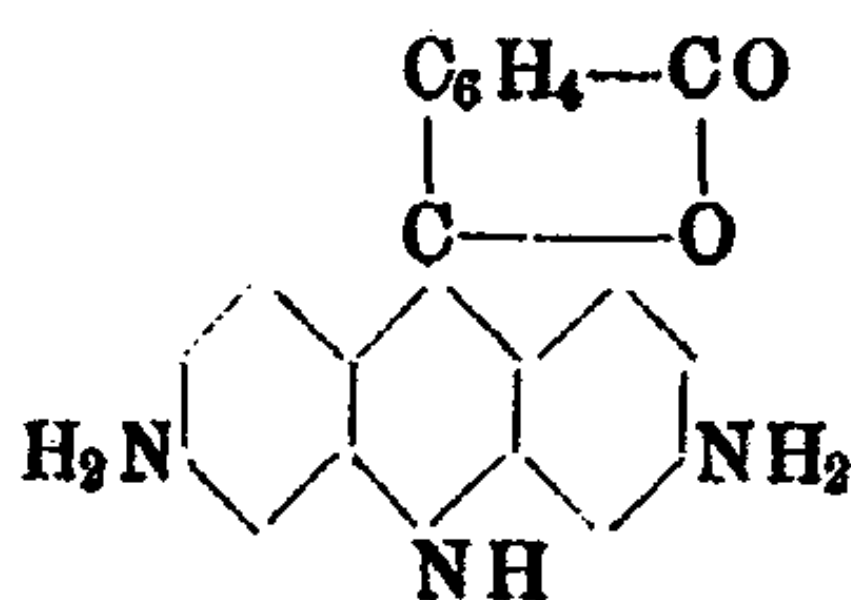
Die Constitution des Fluoresceïns ist festgestellt, bis auf die Stellung der, den Resorcinresten angehörigen Sauerstoffatome gegenüber dem Methankohlenstoff. Hierüber hat vor 6 Jahren Edm. Knecht¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, das Phtalsäureanhydrid griffe in die dritte, noch freie Metastelle der beiden Resorcinmoleküle ein, und hat einige Versuche ausgeführt, welche in gewissem Sinne für seine Ansicht zu sprechen schienen. Seit der Aufstellung dieser Hypothese sind aber zahlreiche Thatsachen bekannt geworden — besonders auf dem Gebiete der Farbstoffchemie — welche dieselbe höchst unwahrscheinlich machen. Alle Erfahrungen sprechen dafür, dass bei derartigen Condensationen nicht die Metastellung, sondern zunächst die Para-, dann die Orthostellung besetzt wird. In unserm Falle ist beides möglich: das bindende Kohlenstoffatom kann zu einem der beiden Sauerstoffatome in Para-, zum andern in Orthostellung treten. Diese Ansicht gewinnt noch bedeutend an Wahrscheinlichkeit, wenn man sich die Formel des Fluoresceïns weiter aufgelöst denkt. Denn es zeigt sich, dass die Knecht'sche Auffassung zu der Annahme eines 8gliedrigen, aus 7 Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehenden Ringes im

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 215, 83.

Fluoresceïn moleküle führt, während nach der hier vertretenen Ansicht die Formel des Fluoresceïns sich folgendermaassen gestaltet:



Es schien wünschenswerth, diese Ansicht durch den Versuch zu prüfen. Durch Austausch der Sauerstoffgruppen der beiden Resorcine-reste gegen entsprechende Stickstoffgruppen sollte man vom Fluoresceïn zu einem Körper



gelangen. Könnte man dann den Lactonring sprengen, und ferner je 1 Molekül Kohlensäure und Wasser abspalten, so würde man zu einem symmetrischen Diamidophenylacridin gelangen, welches mit Chrysanilin isomer und mit dem einfachsten Vertreter der kürzlich entdeckten Benzoflavine¹⁾ identisch wäre. Durch Elimination der Amidgruppen wäre dann daraus das Phenylacridin selbst zu erhalten. Die Gewinnung dieses Körpers aus dem Fluoresceïn wäre der sichere Beweis für die Richtigkeit der hier vertretenen Ansicht.

Es ist uns bisher der erste dieser Schritte gelungen. Fluoresceïn giebt, mit wässrigem Ammoniak 8 Stunden auf 180—200° erhitzt, einen basischen Körper, welchem nach den Analysen (C-H-N-Bestimmung) die obige Zusammensetzung $C_{20}H_{15}N_3O_2$ zukommt. Es ist ein gelber, Woll direct färbender Farbstoff von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Er findet sich in den erkalteten Reactionsröhren in Gestalt grosser, dicker, rothgelber, monosymmetrischer Prismen und Tafeln (von Hrn. Dr. Muthmann in München gemessen). Das Chlorhydrat krystallisirt gleichfalls in rothgelben, meist büschelförmig gruppirten Prismen. Aus seinen Lösungen scheidet Ammoniak die Base wieder ab, und zwar wenn man sehr verdünnt und kochend fällt, in Form bronceglänzender Blättchen, welche unter dem Mikroskope äusserst charakteristische, X-förmig durchwachsene Zwillingsgestalten zeigen.

¹⁾ K. Oehler, D. R.-P. O. 948 vom 27. Juli 1887.

Die obige Constitutionsformel für die neue Base ist noch zu erhärten. Dass wenigstens eine Amidogruppe vorhanden sein muss, beweist die Thatsache, dass das salzsaure Salz durch salpetrige Säure in eine isolirbare Diazoverbindung übergeführt wird. — Die Versuche, vom Fluoresceïn zum Phenylacridin zu gelangen, werden fortgesetzt. Die Sprengung des Lactonringes scheint bei der neuen Base sehr leicht zu erfolgen: in Ammoniak und Sodalösung unlöslich, löst sie sich schon in kalter Natronlauge, und bildet damit ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz. Durch Ansäuern und Wiederfällen mit Ammoniak wird daraus die ursprüngliche Base zurückerhalten. Reducirt man aber die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so erhält man eine fast farblose Flüssigkeit, welche mit Salzsäure und dann mit Ammoniak versetzt, keine Fällung mehr giebt. Es sind im hiesigen Laboratorium ähnliche Versuche mit dem Orcinphtaleïn im Gange, welche, neben einer, der oben beschriebenen ähnlichen Base, als Hauptproduct eine stickstoffhaltige, auffallenderweise neutrale, krystallinische aber farblose Verbindung ergeben haben.

Auch das Homofluoresceïn, welches zu einer ähnlichen Betrachtung auffordert, ist in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Reichenberg, den 28. November 1888.

Laboratorium der K. K. Staatsgewerbeschule.

622. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Zweite Mittheilung.]

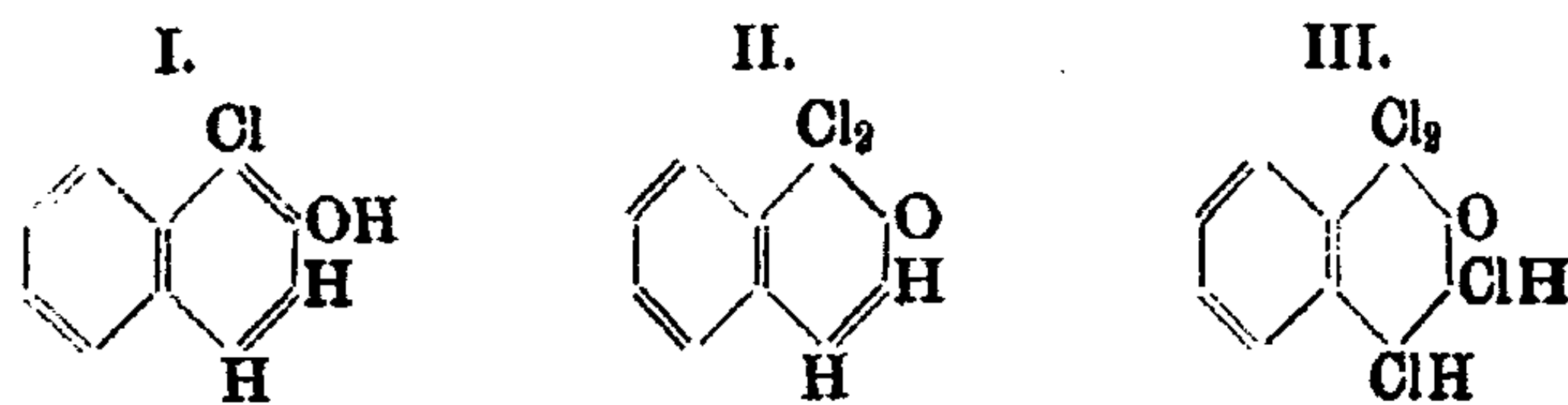
(Eingegangen am 28. November.)

Einwirkung von Chlor auf β -Naphtol von Th. Zincke und O. Kegel.

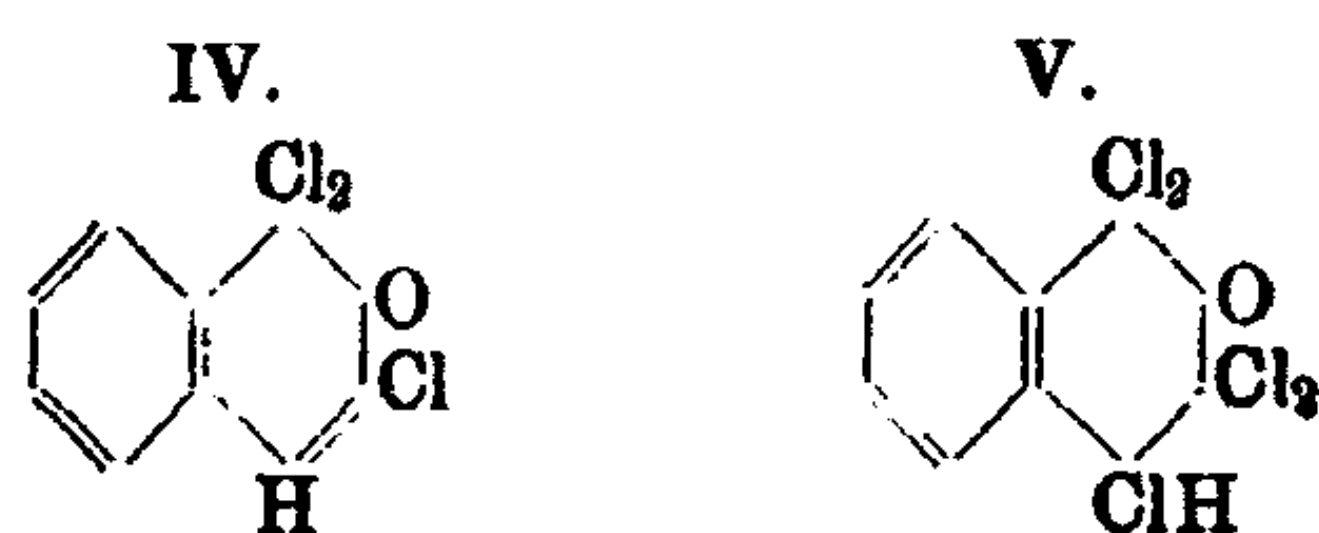
Die Einwirkung von Chlor auf β -Naphtol verläuft nicht ganz in derselben Weise wie die auf α -Naphtol, worauf wir in einer kurzen Notiz¹⁾ bereits hingewiesen haben. Die substituierende Wirkung des Chlors erstreckt sich bei dem β -Derivat nur auf ein Atom Wasserstoff, es entsteht α -Chlor- β -naphtol (I); dann geht sofort die Gruppe $-\text{CCl}=\text{C}.\text{OH}-$ in $-\text{CCl}_2-\text{CO}-$ über, es bildet sich

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1043.

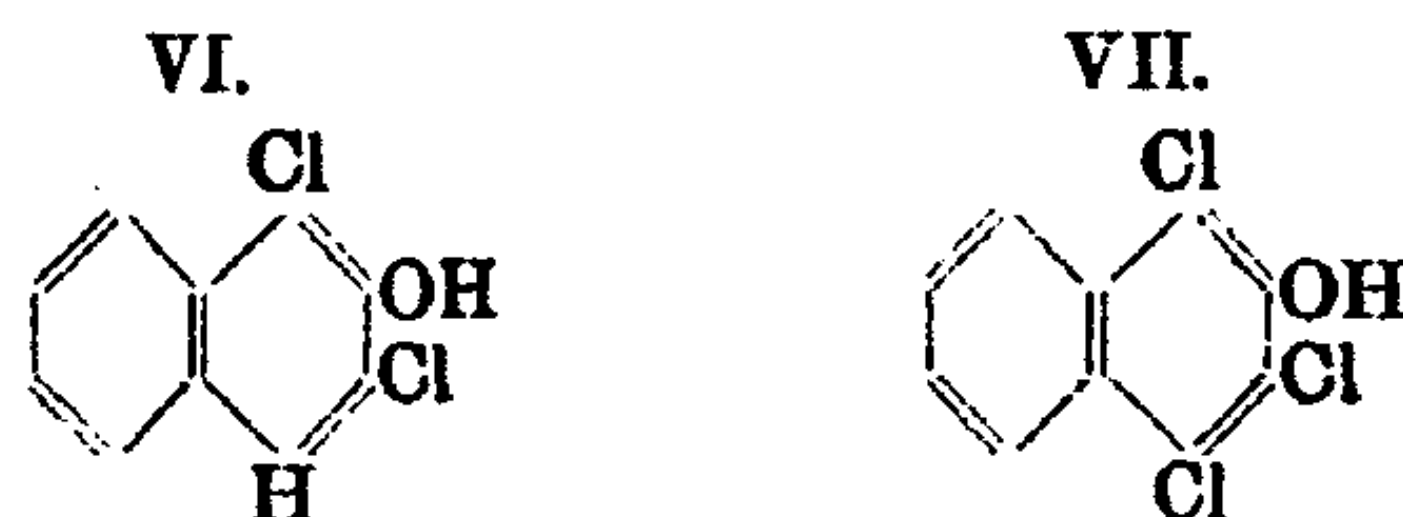
ein Dichlor- β -ketonaphtalin (II), welches seinerseits nun leicht 2 Atome Chlor addirt und in ein Tetrachlor- β -keto-hydro-naphtalin (III) übergeht¹⁾:



Aus dem Tetrachlorketoderivat (III) können ohne Schwierigkeit verschiedene andere Derivate dargestellt werden; beim Kochen mit Alkohol oder mit Essigsäure verliert dasselbe ein Molekül Salzsäure und giebt ein Trichlor- β -ketonaphtalin (IV), welches nun genau wie die correspondirende Verbindung aus α -Naphthol mit Leichtigkeit 2 Atome Chlor aufnimmt und dadurch in Pentachlor- β -keto-hydro-naphtalin (V) übergeführt wird:



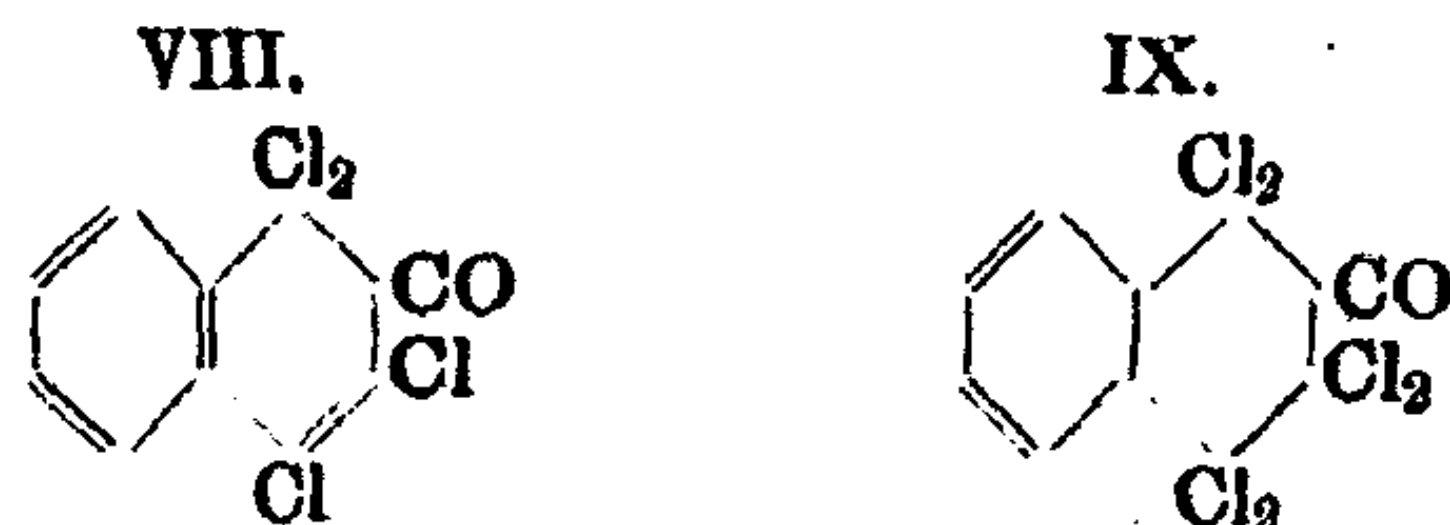
Durch Reduction lässt sich das Trichlor- β -ketonaphtalin (IV) in ein Dichlor- β -naphthol (VI) und das Pentachlor- β -keto-derivat (V) in ein Trichlor- β -naphthol (VII) überführen:



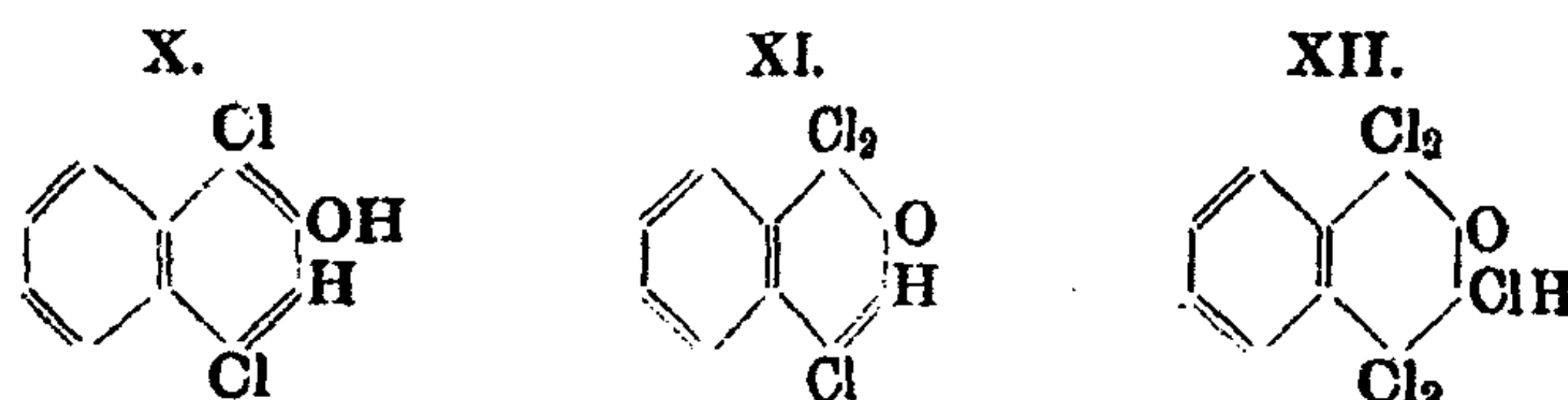
Umgekehrt entsteht aus dem Dichlor- β -naphthol (VI) durch Chloriren das Trichlorketoderivat (IV) und zuletzt das Pentachlorketon (V), während aus dem Trichlor- β -naphthol, ganz in Uebereinstimmung mit dem in der α -Reihe beobachteten, ein Tetrachlor- β -ketonaphtalin (VIII) sich bildet, welches durch Ein-

¹⁾ Wie bei den α -Naphtholderivaten, so sind auch hier alle Verbindungen, in welchen die Seitenkette noch eine doppelte Bindung enthält, als Naphthalinderivate bezeichnet, während diejenige, deren Seitenkette keine doppelte Bindung mehr enthält, als Hydronaphtalinabkömmlinge unterschieden werden.

wirkung von Braunstein und Salzsäure in das Hexachlor- β -keto-
hydronaphtalin (IX) übergeführt werden kann.



Wird endlich das oben erwähnte Tetrachlor- β -keto-
naphtalin (III) der Reduction unterworfen, so liefert es zwei ver-
schiedene Dichlor- β -naphtole, das eine ist identisch mit dem aus
Trichlor- β -ketonaphtalin erhaltenen, es entspricht der Formel VI;
das zweite enthält dagegen beide Chloratome in der α -Stellung
(Formel X), beim Chloriren giebt es zunächst ein mit dem oben er-
wähnten Trichlorketon isomeres Ketchlorid (XI) und dann
natürlich durch weitere Aufnahme von Chlor ein isomeres Penta-
chlor- β -keto-
hydronaphtalin (XII).



Wir wollen die beiden letzteren Verbindungen als α -Verbindungen
und die durch Formel IV und V ausgedrückten Isomeren als β -Ver-
bindungen unterscheiden.

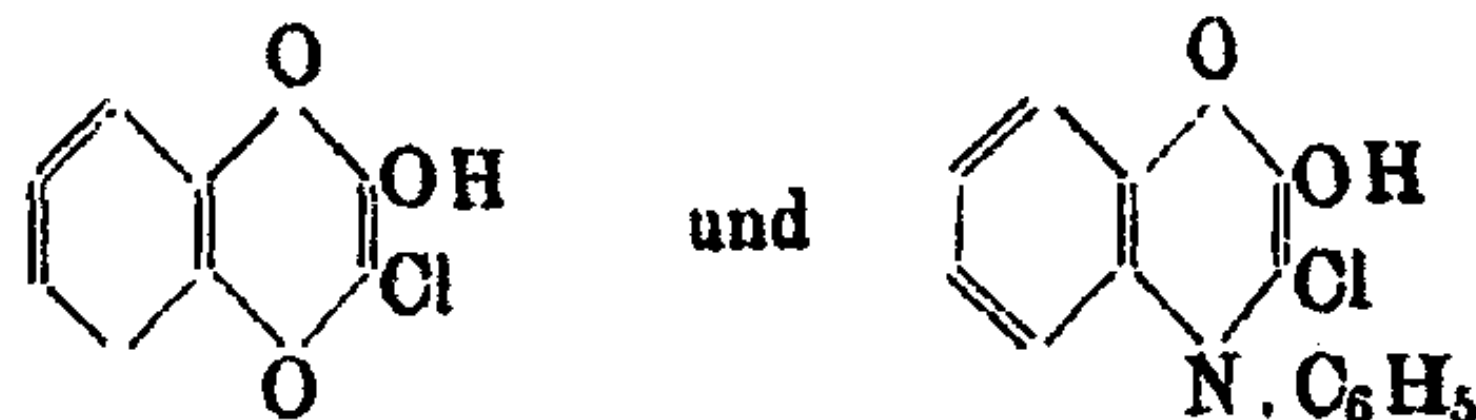
Die Constitution der erwähnten zwölf Chlorverbindungen, wie sie
in den gegebenen Formeln ihren Ausdruck findet, ergibt sich mit
grosser Sicherheit aus dem Verhalten derselben, von welchem das
Wichtigste hier zusammengestellt werden mag. Das Haupt- und End-
product der ersten Chlorirung, das Tetrachlor- β -keto-
naphtalin (III) geht bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron

glatt in Monochlor- β -naphtochinon, über, woraus

sich ohne Weiteres die Stellung von 3 Atomen Chlor ergibt; bei der
Reduction liefert es zwei verschiedene, Dichlor- β -naphtole
(Formel IV und X), über deren Constitution man nicht in Unklaren
sein kann, das vierte Chloratom befindet sich also in der α -Stellung.

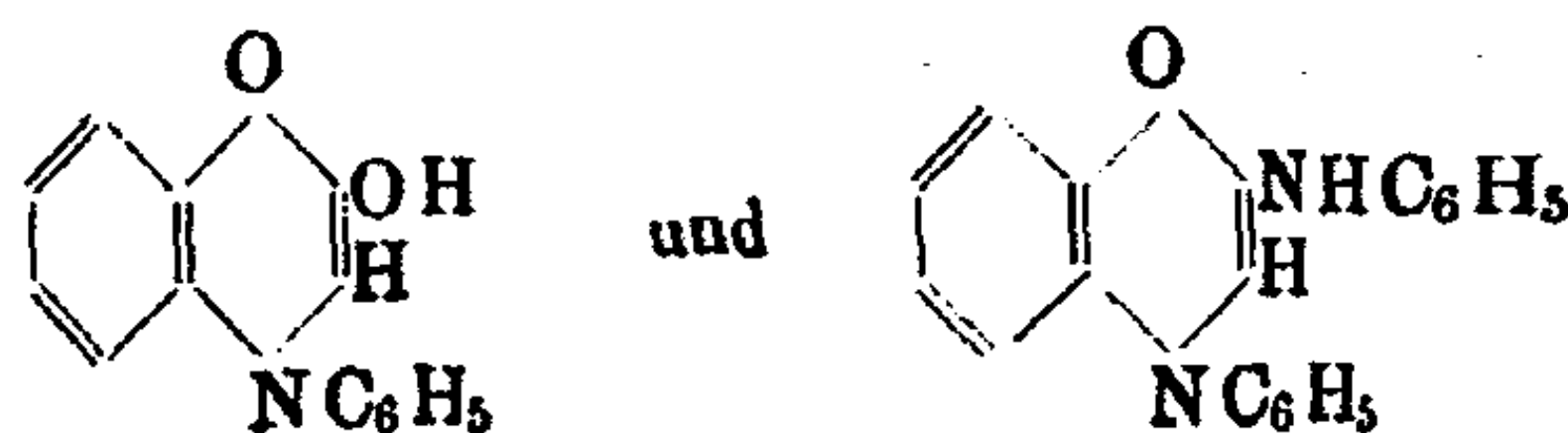
Das aus diesem Tetrachlorketon (III) durch Austritt von
Salzsäure entstehende β -Trichlorketon (IV) enthält jedenfalls das
einzelne Chloratom in der β -Stellung, da es sich in das gewöhnliche

Chloroxynaphtochinon und in Chloroxynaphtochinon-anilid



überführen lässt.

Das Dichlorketoderivat (II) erscheint als das Chlorid des β -Naphtochinons und zeigt ein dementsprechendes Verhalten; durch Einwirkung von Anilin geht es in die beiden aus β -Naphtochinon dargestellten Verbindungen



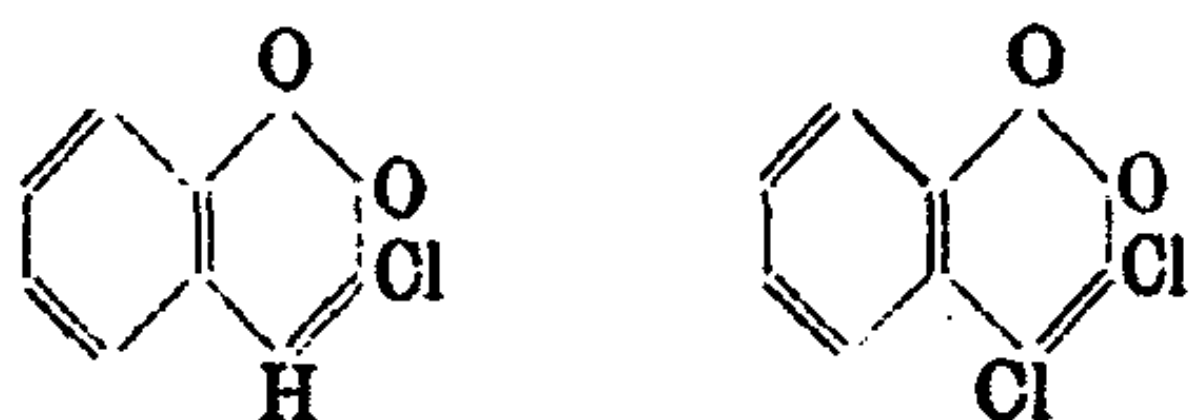
über.

Für das Monochlor- β -naphthol bleibt daher keine andere Formel als die gegebene (I), zu welcher auch Cleve¹⁾ durch seine Untersuchung gelangt ist.

Die Formel des β -Pentachlorketons (V) folgt aus der des β -Trichlorketons, durch Addition von Chlor kann aus diesem letzteren nur das durch Formel V ausgedrückte Pentachlorderivat entstehen. Das Verhalten desselben bestätigt diese Voraussetzung; beim Behandeln mit Alkali erfolgt Spaltung der Kette; je nach den eingehaltenen Bedingungen erhält man die Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CCl_2 \cdot COOH \\ C_2HCl_2 \end{matrix}$

oder die Säure $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot COOH \\ C_2HCl_2 \end{matrix}$; beide geben bei der Oxydation die von Zincke und Frölich erhaltene Dichlorvinylbenzoesäure; die Spaltung unter Bildung eines Indenderivats, wie sie bei dem isomeren α -Naphtholderivat stattfindet, tritt hier sehr in den Hintergrund.

Das Dichlor- β -naphthol (VI), welches aus dem β -Trichlor- β -ketonaphthalin (IV) durch Reduction entsteht, giebt bei der Oxydation der Hauptsache nach Monochlor- β -naphtochinon, das Trichlor- β -naphthol (VII) dagegen Dichlor- β -naphtochinon:

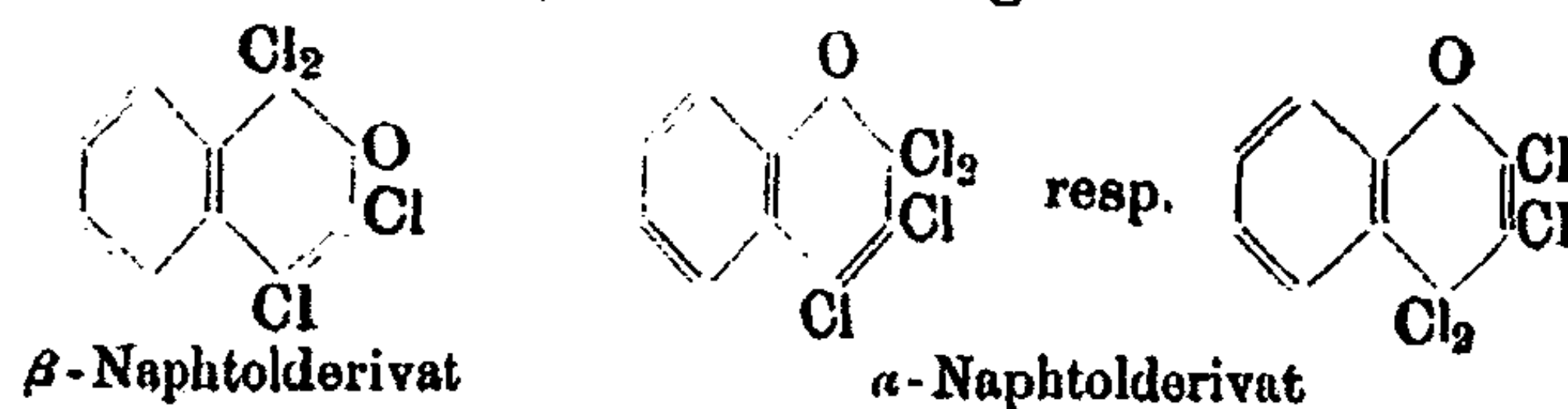


¹⁾ Diese Berichte XXI, 891.

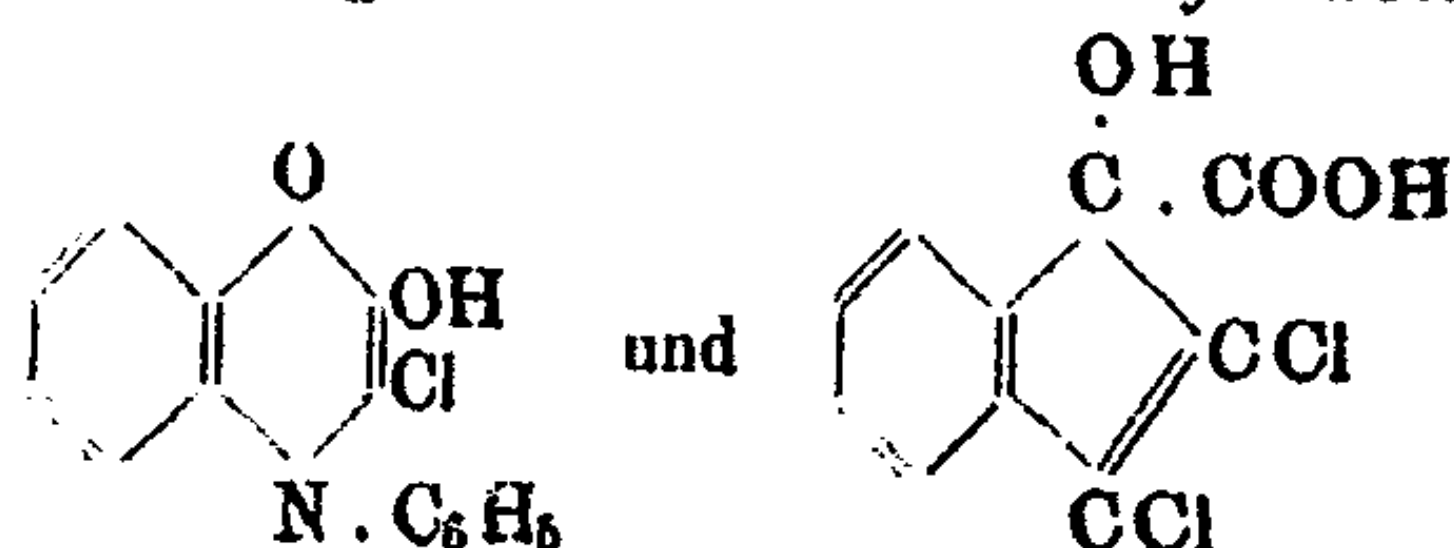
woraus ebenfalls in ungezwungener Weise die auch auf anderem Wege ableitbare Constitution beider Naphtolderivate folgt.

Das aus dem Trichlor- β -naphtol (VII) dargestellte Tetrachlorketon (VIII) ist der gegebenen Formel zufolge ein Dichlor- β -naphtochinonchlorid, ortsisomer mit der Verbindung aus α -Naphtol; diese letztere Verbindung zeichnet sich, wie wir in unserer ersten Abhandlung hervorgehoben haben, dadurch aus, dass sie gleichzeitig wie ein Dichlor- α -naphtochinonchlorid reagiert.

Bei der Verbindung aus β -Naphtol haben wir ein derartiges Verhalten nicht beobachten können; ein Platzwechsel zwischen dem einem Atom Sauerstoff und dem einen Chloratom ist auch wenig wahrscheinlich, während die Wanderung des Chloratoms von der α - zur β -Stellung resp. umgekehrt leicht möglich erscheint:



Dass dem Tetrachlor- β -ketonaphtalin thatsächlich die gegebene Formel zukommt, folgt zunächst aus seinem Verhalten gegen Anilin, es liefert das aus dem Dichlor- β -naphtochinon dargestellte Oxychloranilid, ferner aus der Umwandlung, welche es durch wässriges Alkali erleidet; es verhält sich hier genau so wie das isomere α -Derivat und geht über in Dichloroxyindencarbonsäure:

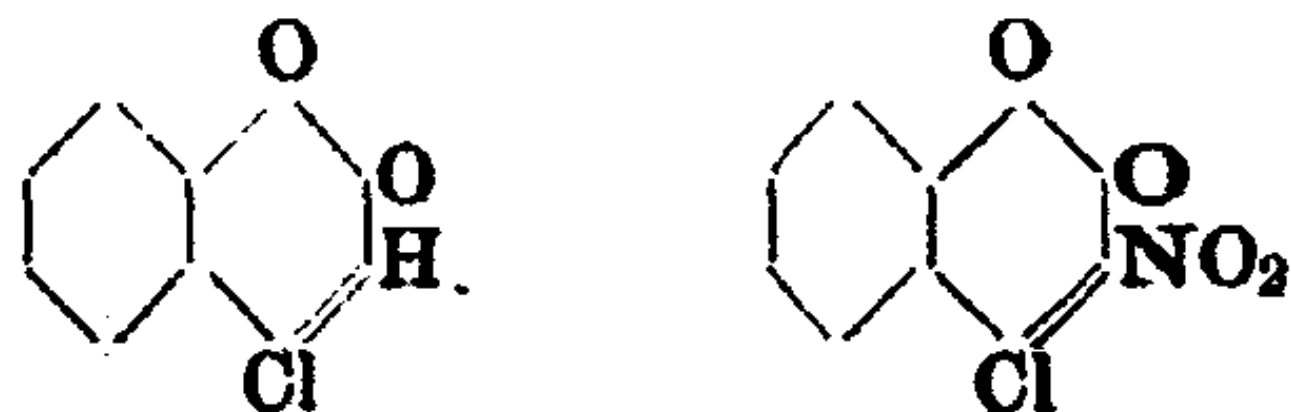


Für das aus diesem Tetrachlorketon sich bildende Hexachlorketon (IX) kann natürlich eine andere Formel nicht in Betracht kommen und steht sein ganzes Verhalten mit derselben im Einklang; bei der Spaltung durch Alkali liefert es die Säure $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2 \cdot COOH \\ C_2Cl_3 \end{matrix}$, welche durch Oxydation leicht in die früher beschriebene Trichlorvinylbenzoesäure übergeführt werden kann.

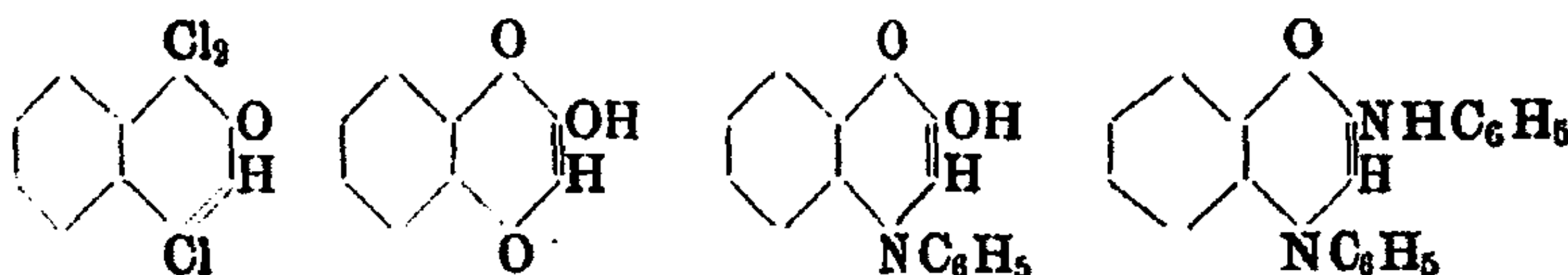
Was endlich das zweite Dichlor- β -naphtol (X) und die aus demselben dargestellten Derivate: α -Trichlor- und α -Pentachlor- β -keton angeht, so steht in den beiden ersteren das Chloratom in der α -Stellung, während sich im letzteren Wasserstoff und Chlor an diesem Platz befinden.

Das Dichlorderivat ($\alpha\alpha$) hätte somit bei der Oxydation das zur Zeit noch unbekanntes α -Chlor- β -naphtochinon liefern sollen; das

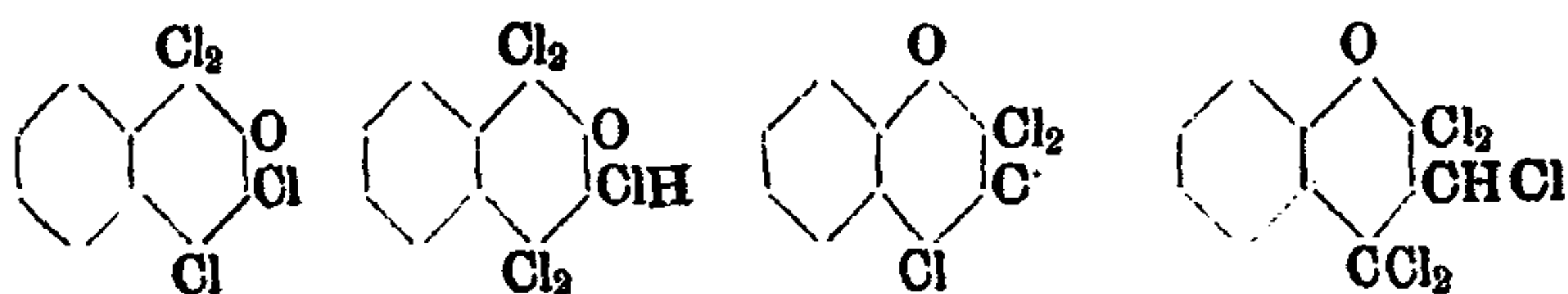
scheint nun in der That der Fall zu sein, doch geht der grösste Theil desselben dabei sofort in die Nitroverbindung über:



Das α -Trichlor- β -ketonaphthalin (XI) reagirt ganz so, wie man es nach der gegebenen Formel voraussetzen durfte; mit Alkali giebt es das gewöhnliche Oxynaphtochinon, mit Anilin die beiden schon vor längerer Zeit von Zincke aus β -Naphtochinon dargestellten Anilinverbindungen:



Was endlich das durch Formel XII ausgedrückte Pentachlorketoderivat angeht, so verhält sich dasselbe gegen alkoholisches Kali ganz ähnlich wie das Tetrachlor- β -ketonaphthalin (VIII), es spaltet also zunächst Salzsäure ab und dann tritt theils Bildung des Indenderivates ein, theils entsteht das in unserer ersten Abhandlung erwähnte Aethoxylderivat, dessen Constitution indessen noch nicht sicher festgestellt ist. Die folgenden vier Derivate verhalten sich demnach unter gewissen Bedingungen ganz ähnlich:



Bei Anwendung von wässrigem Alkali tritt dagegen Spaltung des α -Pentachlor- β -ketoindronaphthalins (XII) ein, und zwar scheint dieselbe zwischen CO und CHCl stattzufinden und zu den Säuren $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{COOH} \\ \text{C}_2\text{HCl}_2 \end{matrix}$ und $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH} \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3 \end{matrix}$ zu führen¹⁾.

Besonders hervorheben wollen wir dann noch, dass der ganze Verlauf der Reaction, welche bei der Einwirkung von Chlor auf β -Naphtol eintritt, dafür spricht, dass in demselben keine centrale

¹⁾ Vergl. die Fortsetzung dieser Abhandlung im nächsten Heft.

Bindung vorhanden ist, dasselbe also nicht durch die Formel:



ausgedrückt werden darf, während bei dem α -Naphtol die Möglichkeit keineswegs von der Hand gewiesen werden darf, dass

dasselbe der Formel entspricht¹⁾.

Enthielte das β -Naphtol eine centrale Bindung, so könnte dem

Dichlorketoderivat nur die Formel zukommen oder

man müsste in beliebiger Weise ein Umlegen der inneren Bindungen annehmen und damit jede sichere Grundlage aufgeben.

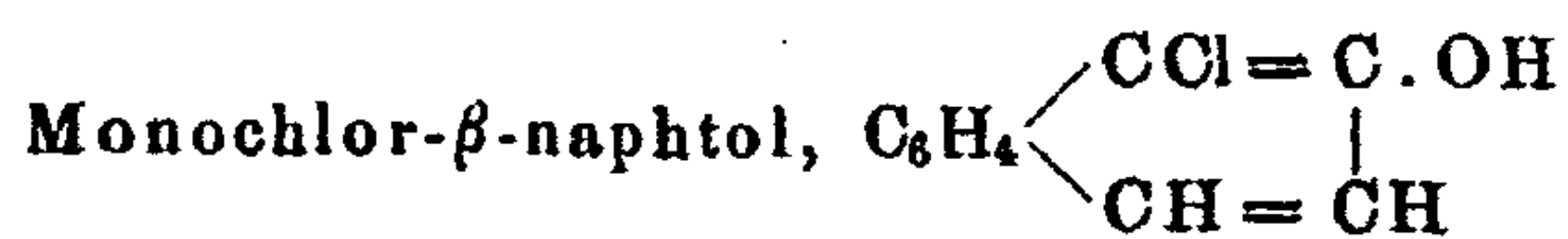
Dem Tetrachlorketohydronaphthalin (III) würde dann weiter

die Formel zu geben sein, aber aus keiner dieser Ver-

bindungen liesse sich die Bildung von β -Naphtochinonderivaten in einfacher Weise herleiten, ebensowenig die von Indenderivaten aus dem Tetrachlor- β -Ketonaphthalin, welchem unter den ge-

gebenen Voraussetzungen die Formel zukommen würde.

Eigenthümlich ist es, dass auch bei der energischsten Einwirkung von Chlor sowohl im α - als auch im β -Naphtol der eine Benzolkern gar nicht angegriffen wird.



Es gelingt nicht leicht, die Einwirkung des Chlors so zu leiten, dass nur ein Atom Wasserstoff ersetzt wird; bei allen von uns angestellten Versuchen bildete sich stets gleichzeitig etwas Dichlor- β -ketonaphthalin und konnte in Folge dessen das Napholderivat nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Reducirt man aber nach

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1033.

erfolgter Einwirkung des Chlors das Ketoderivat mit Zinnchlorür, so erhält man das Monochlor- β -naphthol sofort rein.

Man arbeitet am besten mit einer abgewogenen Menge von Braunstein ($1\frac{1}{4}$ der berechneten Menge), löst das Naphthol in der 8—9fachen Menge Eisessig, leitet das Chlor in der Kälte ein und versetzt sofort mit concentrirter überschüssiger Zinnchlorürlösung. Die Reduction geht rasch und leicht vor sich und beim Verdünnen mit Wasser fällt das Chlornaphthol als rasch erstarrendes Oel aus. Durch Umkrystallisiren aus Benzin oder Ligroin wird es gereinigt.

Farblose, starke Nadeln von 70—71° Schmelzpunkt, in heissem Wasser löslich und daraus beim Erkalten in feinen weissen Nadelchen anschliessend, in kalter Sodalösung leicht löslich¹⁾.

I. 0.2002 g gaben 0.4933 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.

II. 0.1514 g gaben 0.1201 g Chlorsilber.

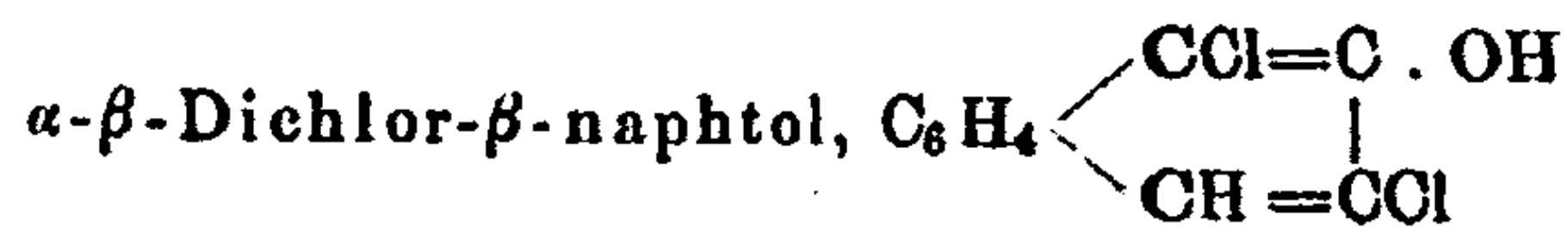
	Ber. für $C_{10}H_7ClOH$	Gefunden
C	67.23	67.20 pCt.
H	3.92	4.00 „
Cl	19.88	19.62 „

Die Acetylverbindung, $C_{10}H_7ClOC_2H_3O$, durch Einwirkung von Chloracetyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist, in dicken, farblosen schiefwinkligen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 42—43° liegt.

0.1585 g geben 0.0967 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.10	15.58 pCt.

Das beschriebene Chlor- β -naphthol ist vielleicht identisch mit der von Schall²⁾ durch Einwirkung von Chlor auf β -Naphtholnatrium bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff erhaltenen Verbindung (68° Schmp.), dagegen bestimmt verschieden von dem Chlor- β -naphthol aus β -Naphtholsulfonsäure, für welches Claus und Zimmermann³⁾ den Schmelzpunkt 115° angeben.



Wird am besten durch Reduction des Trichlorketonaphthalins $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2-CO \\ | \\ CH=CCl \end{cases}$ mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Salz darge-

¹⁾ Cleve (diese Berichte XXI, 895) hat das Monochlor- β -naphthol auf directem Wege erhalten; seine Angaben stimmen mit den unsrigen überein.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1901.

³⁾ Diese Berichte XIV, 1484.

stellt; es entsteht auch bei der Reduction des Tetrachlorketohydro-

naphthalins $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CCl_2 - CO \\ | \\ \diagdown CHCl - CHCl \end{matrix}$, ist dann aber stets mit mehr oder

weniger des isomeren Dichlor- β -naphthols gemischt.

Man löst das Trichlorketon in etwa der 10fachen Menge Eisessig in der Wärme und fügt concentrirte Zinnchlorürlösung in kleinen Mengen zu, bis eine mit Wasser gefällte Probe sich klar und farblos in Alkali löst. Nach Zusatz von Wasser scheidet sich das Dichlor- β -naphthol flockig krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin gereinigt. Es bildet weisse, aus feinen glänzenden Nadeln bestehende Krystallwarzen und schmilzt bei 80—81°. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich.

I. 0.2138 g lieferten 0.4425 g Kohlensäure und 0.0547 g Wasser.

II. 0.1216 g lieferten 0.1624 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_2OH$	Gefunden	
		I.	II.
C	56.34	56.44	— pCt.
H	2.82	2.84	— „
Cl	33.33	—	33.04 „

Acetylverbindung, $C_{10}H_5Cl_2OC_2H_3O$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid dargestellt, bildet flache rhombische Tafeln mit eigenthümlichen Streifungen einiger Flächen; es schmilzt bei 79—80°, in Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich.

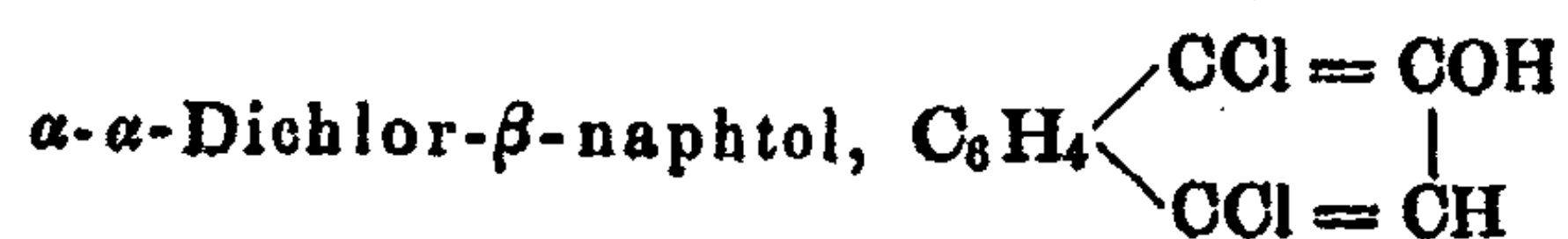
0.1495 g lieferten 0.1672 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	27.84	27.66 pCt.

In essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt, geht das Dichlor- β -naphthol zunächst in Trichlorketonaphthalin $C_6H_4C_4Cl_3HO$ über, welches aber leicht 2 Atome Chlor aufnimmt und das Pentachlorketohydro-naphthalin, $C_6H_4C_4Cl_5HO$, liefert.

In Essigsäure gelöst wird es von Chromsäure zu einem gelben amorphen Körper oxydirt, derselbe ist wahrscheinlich ein Dichinon-derivat, bietet aber wenig charakteristisches. Wird an Stelle der Chromsäure Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) angewandt und recht vorsichtig verfahren, so erhält man als Hauptproduct der Einwirkung Monochlor- β -naphthochinon, welches durch Umkrystallisiren aus Benzol und Chloroform gereinigt, bei 172° schmolz. Durch sein Verhalten gegen Alkali und gegen Anilin konnte es leicht erkannt werden. In kleiner Menge entsteht gleichzeitig ein zweiter Chinonkörper, welcher durch concentrirtes Alkali intensiv blaugrün wird und sich in alkoholischem Alkali mit tiefblauer Farbe löst. In grösserer Menge erhält man diese zweite Verbindung, wenn die warme essigsaurer Lösung des Dichlor- β -naphthols mit überschüssiger Salpetersäure versetzt

und dann kurze Zeit erwärmt wird. Wahrscheinlich stellt die Verbindung ein α - β -Nitrochlor- β -naphthochinon dar¹⁾. Der Schmelzpunkt liegt bei 172°.



Diese Verbindung ist nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten; sie bildet sich neben dem isomeren α - β -Derivat bei der Reduction des Tetrachlorketohydronaphtalins in der Kälte. Die besten Resultate erhält man auf folgende Weise: Das genannte Keton, welches durch Umkrystallisiren aus Benzin gereinigt werden muss, wird in Mengen von 5—10 g mit Essigsäure verrieben und dann die ausreichende Menge von Zinnchlorür in concentrirter Lösung zugefügt, die Einwirkung beginnt sofort und muss, falls Erwärmung eintreten sollte, gut gekühlt werden. Man lässt stehen, bis eine Probe sich in Alkali klar auflöst, fügt dann mehr Eisessig zu und bringt das Ganze durch gelindes Erwärmen in Lösung und setzt nun so viel Wasser zu, dass beim Erkalten ein Teil des Dichlor- β -naphthols sich abscheidet. Dasselbe besteht zum grössten Theil aus der α - α -Verbindung und wird durch häufiges Umkrystallisiren aus Benzin gereinigt, wobei je nach den Mengenverhältnissen der beiden Körper der eine oder der andere zuerst sich abscheidet und stets auf rechtzeitiges Abgiessen der Lösungen zu achten ist. Durch Zusatz von Wasser lässt sich der Rest des Dichlor- β -naphthols aus der essigsauren Lösung ausfällen, doch gelingt es nur selten, aus demselben reine α - α -Verbindung abzuscheiden; man muss es dadurch verwerthen, dass man es durch Einwirkung von Chlor in das Pentachlorderivat überführt.

Das α - α -Dichlor- β -naphthol krystallisirt aus heissem Benzin in langen, harten, weissen, asbestartigen Nadeln, welche bei 123—124° schmelzen; in Alkohol, Eisessig, Aether ist es leicht löslich²⁾.

I. 0.2100 g lieferten 0.4349 g Kohlensäure und 0.0649 g Wasser.

II. 0.2013 g lieferten 0.4147 g Kohlensäure; die Wasserbestimmung verunglückte.

III. 0.1456 g lieferten 0.1944 g Chlorsilber.

¹⁾ Die Analyse ergab 15.14 pCt. Chlor, während sich für ein Nitrochlor-naphthochinon 14.94 pCt. berechnet. Diese, sowie die isomere β - α -Nitrochlorverbindung sollen noch genauer untersucht werden, namentlich in Bezug auf Indenbildung.

²⁾ Bis jetzt scheint nur ein Dichlor- β -naphthol bekannt geworden zu sein, das von Claus und Schmidt (diese Berichte XIV, 3174) aus β -Naphthol-sulfonsäure dargestellt. Dasselbe schmilzt bei 125°, dürfte aber nach den Angaben der genannten Chemiker nicht identisch mit unserer α - α -Verbindung sein.

Ber. für C ₁₀ H ₅ Cl ₂ OH		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	56.34	56.5	56.18	— pCt.
H	2.82	3.4	—	— „
Cl	33.33	—	—	33.03 „

Acetylverbindung, C₁₀H₅Cl₂OC₂H₃O, ist leichter löslich als die oben beschriebene isomere Verbindung; sie krystallisirt in kleinen, farblosen Nadelchen, welche bei 90—91° schmelzen.

0.1362 g gaben 0.1524 g Chlorsilber.

Ber. für C ₁₀ H ₅ Cl ₂ OC ₂ H ₃ O		Gefunden
Cl	27.84	27.68 pCt.

In essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge von Chlor behandelt, geht dieses Dichlor-β-naphtol in α-Trichlor-β-naphtalin,

$$C_6H_4 \begin{cases} CCl_2 - CO \\ | \\ CCl = CH \end{cases}$$
 über; bei weiterer Einwirkung von Chlor entsteht das zugehörige α-Pentachlor-β-hydronaphtalin.

Von Chromsäure und von Salpetersäure wird das α-α-Dichlor-β-naphtol in essigsaurer Lösung leicht oxydirt; bei Anwendung des ersten Oxydationsmittels entsteht ein gelber amorpher Körper, die α-α-Verbindung verhält sich in dieser Beziehung genau wie die α-β-Verbindung. Auch gegen Salpetersäuren zeigt sie ein ganz analoges Verhalten, doch tritt hier neben der Oxydation die Bildung der Nitroverbindung sehr in Vordergrund; das zur Zeit noch unbekanntes α-Chlor-β-naphtochinon, welches wir in grösserer Menge zu erhalten hofften, entsteht nur in sehr geringer Quantität, das Hauptproduct der Oxydation ist α-β-Chlornitro-β-naphtochinon, welches leicht rein dargestellt werden kann. Bei Anwendung grösserer Mengen des α-α-Dichlor-β-naphtols, wird sich auch das α-Chlor-β-naphtochinon erhalten lassen, die Darstellung derselben nach der von uns aufgefundenen Methode ist aber zu mühsam, so dass wir vorläufig auf weitere Versuche nach dieser Richtung hin verzichtet haben.

Die Oxydation wird so vorgenommen, dass man das α-α-Dichlor-β-naphtol in Essigsäure löst, in der Kälte die ausreichende Menge Salpetersäure von 1.4 spec. Gewicht zufügt und dann vorsichtig erwärmt, bis die Flüssigkeit eine intensiv gelbrothe Farbe zeigt, dann wird in Wasser gegossen, getrocknet und wiederholt aus Benzol oder auch aus Eisessig umkrystallisirt.

α-β-Chlornitro-β-naphtochinon, C₆H₄ $\begin{cases} CO - CO \\ | \\ CCl = CNO_2 \end{cases}$. Die

auf angegebenen Weise gereinigte Verbindung bildet intensiv rothe oder bräunlichrothe Nadeln, in heissem Benzol und heisser Essigsäure ist

sie leichtlöslich, in Alkohol, Benzin, sowie in kalter Essigsäure oder kaltem Benzol schwerlöslich; der Schmelzpunkt liegt bei 184°.

I. 0.2026 g lieferten 0.3768 g Kohlensäure und 0.0353 g Wasser ¹⁾.

II. 0.1326 g lieferten 0.0802 g Chlorsilber.

	Ber. für C ₁₀ H ₄ O ₂ Cl·NO ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	50.53	50.72	— pCt.
H	1.68	1.94	— „
Cl	14.94	—	14.96 „

Mit concentrirtem Alkali übergossen, nimmt die Verbindung eine intensiv grünblaue Färbung ein, in verdünntem Alkali löst sie sich mit rothbrauner Farbe.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegen Anilin. Es treten zwei Anilinreste ein und das gesammte Chlor tritt aus, indem sich

Anilidonitronaphtochinonapilid, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CO—CNHC}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{C—CNO}_2 \\ \vdots \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ bildet.

Dasselbe ist in Eisessig und Benzol schwer löslich und wird am besten aus heissem Toluol umkrystallisirt; es bildet dunkelviolette, metallglänzende Blättchen, welche bei 249—250° schmelzen, in Alkali ist es unlöslich, es hat schwach basische Eigenschaften und bildet mit Säuren Salze, welche sich bei Anwesenheit von Säure in Alkohol oder Eisessig mit violetter Farbe lösen, bei Abwesenheit derselben aber zersetzt werden.

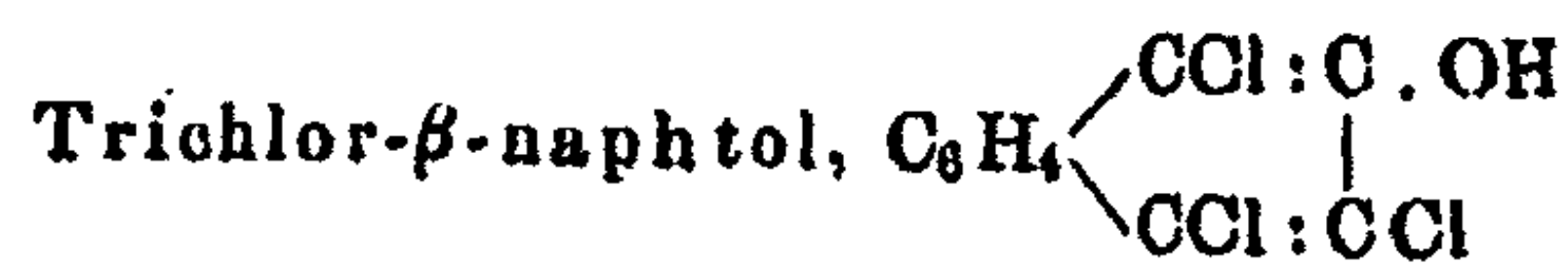
α -Chlor- β -naphtochinon, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CO—CO} \\ | \\ \text{CCl=CH} \end{matrix}$ entsteht jedenfalls

bei der beschriebenen Oxydation und ist in den leichter löslichen Antheilen des Rohproductes enthalten. Man kann aus seinem Vorhandensein daraus schliessen, dass dieselben mit Anilin das alkalilösliche

Anilido- β -naphtochinon, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CO—C.OH} \\ \parallel \\ \text{C—CH} \\ \vdots \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ geben. Durch häufig

wiederholtes Umkrystallisiren konnten wir eine kleine Menge rothbrauner, starken Dichroismus zeigender Nadeln erhalten, welche bei 136° schmolzen, Chlor enthielten und stickstofffrei waren.

¹⁾ Die Verbrennung ist mit vorgelegter blanker Kupferspirale ausgeführt; bei Anwendung einer Silberspirale erhielten wir stets zu viel Kohlenstoff (51.6 und 51.57 pCt.).



Entsteht bei der Reduction des β -Pentachlorketohydro-naphthalins mit Zinnchlorür oder schwefligsaurem Natron; man löst dasselbe in etwa der zehnfachen Menge Eisessig und fügt Zinnchlorür zu bis die Reduction vollendet ist, also eine Probe sich in Alkali leicht auflöst; beim Verdünnen mit Wasser fällt das Trichlorderivat aus und wird aus Eisessig oder aus Benzol-Benzin umkrystallisirt. Farblose Nadeln, welche bei 162° schmelzen; schwerer löslich als die chlorärmeren Substitutionsproducte.

I. 0.2290 g lieferten 0.4087 g Kohlensäure und 0.0426 g Wasser.

II. 0.1577 g lieferten 0.2782 g Chlorsilber.

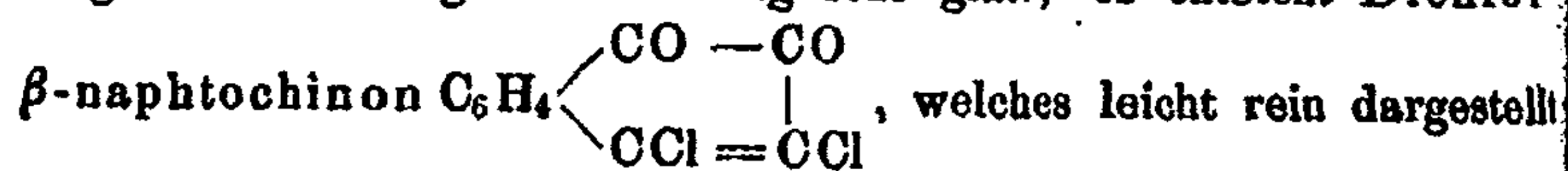
	Ber. für $C_{10}H_4Cl_3OH$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	48.48	48.67	—	
H	2.02	2.07	—	»
Cl	43.03	—	42.91	»

Acetylverbindung, $C_{10}H_4Cl_3OC_2H_3O$, krystallisirt aus Eisessig in weissen glänzenden Nadeln, welche bei $133.5-134^\circ$ schmelzen.

0.1420 g gaben 0.2110 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_4Cl_3OC_2H_3O$	Gefunden
Cl	36.78	36.76 pCt.

In essigsaurer Lösung mit Chlor behandelt, geht das Trichlor- β -naphthol glatt in Tetrachlorketonaphthalin $C_6H_4C_4Cl_4O$ über; gegen Chromsäure verhält es sich ähnlich wie die beiden Dichlor- β -naphthole, es entsteht ein gelber, augenscheinlich ein Dichinon enthaltender amorpher Körper; mit Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) reagirt es in essigsaurer Lösung sehr glatt; es entsteht Dichlor-



werden kann und sich scharf durch sein Verhalten gegen Alkali — Bildung der Dichlorindenoxy-carbonsäure — und gegen Anilin charakterisirt.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

623. G. Ciamician und F. Anderlini.

Berichtigung.

(Eingegangen am 18. November.)

In unserer im 14. Heft dieser Berichte erschienenen Abhandlung über die Einwirkung von Jodmethyl auf einige Pyrrolderivate wurde auf S. 2862 gesagt, dass von Basen der Formel $C_9H_{19}N$ nur das Dimethyläthylpiperidin von Jäckle bekannt sei. Wir haben dabei das α - γ -Diäthylpiperidin Ladenburg's¹⁾ übersehen, und möchten hiermit unser Versehen berichtigen. Letztere Base kann jedoch auch nicht mit der unsrigen identisch sein, da sie bei 174—179° siedet und das von uns erhaltene Parpevolin den Siedepunkt 150—152° zeigt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 97.

Nächste Sitzung: Montag, 10. December 1888, Abends 7 1/2 Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

Sitzung vom 10. December 1888.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende erwähnt, dass er im Auftrage des Vorstandes dem ehemaligen Vicepräsidenten der Deutschen chemischen Gesellschaft

HRN. PROF. DR. VON BABO

in Karlsruhe

ein herzliches Glückwunsch-Telegramm zur Feier der 70. Wiederkehr seines Geburtstages am 25. November übersendet habe. Für diese Kundgebung habe Hr. Prof. von Babo in verbindlichsten Worten seinen Dank ausgesprochen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Poppe, Oscar, } Berlin;
Henning, Georg, }
Jaksch, Prof. Dr. Rudolf von, Graz;
Eichengrün, Arthur, Aachen;
Pertz, Ernst, Göttingen;
Otto, Thilo, }
Kayser, W., } Berlin;
Wurm, A., }
Lehne, Dr. Adolf, Charlottenburg;
Döllner, Georg D. G., }
Vogel, Enrico, } Berlin.
Palm, Johannes, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Rössler, Wilhelm, Apotheker, Dransfeld (durch V. Meyer und K. Auwers);
Stockhausen, Fr., Frankfurt a./M. (durch B. Lepsius und Ferd. Tiemann);

Herriger, Jos., Bernhardstr. 4, Freiburg i./B. (durch E. Baumann und O. Hinsberg);

Beyer, R.,	} Univers.-Labor. Zürich (durch V. Merz und A. T. Mason);
Kopp, C.,	
Schwimmer, M.,	
Kym, O.,	
Dryfoos, L. A.,	
Brodsky, S.,	
Bichler, A.,	

Kirchseisen, Dr. Paul, Griesheim a./M. (durch C. Häussermann und Fr. Gantter);

Kerp, Wilhelm, Meckenheimerstr. 23,	} Bonn a./Rh. (durch Aug. Kekulé und R. Anschütz);
Beavis, Charles, Clemensstr. 7,	
Böddinghaus, Walter, Baumschulen-Allee 21,	
Vosswinkel, Arnold, Grüner Weg 17,	
Weyer, Heinrich, Colmantstr. 2,	
Förster, Adolf, Leipzigerstrasse 45, Halle a./S. (durch O. Döbner und G. Baumert);	

Ossipoff, Iwan, 125 Boulevard St. Michel, Paris (durch G. W. A. Kahlbaum und R. Nietzki);

Morgan, Gilbert J., Technical College, Finsbury, London

Schwarz, B.,	} Georgenstr. 35, Berlin	} (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);
Zimmer, H.,		
Zaleski, Dr. St. Szc. von, ord. Prof. d. allgem. u. medic. Chemie, Director des chem. Instituts zu Tomsk, Sibirien		

Scheurer-Kestner, Auguste, Rue de Babylon, Paris (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);

Rosenberg, Albert, Blumeshof 9, Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

595. Groshans, J. A. Des dissolutions aqueuses par rapport aux nombres de densité des éléments. Berlin 1888.
596. Grabfield, J. P., and P. S. Burns. Chemical problems. Boston 1888.
597. Fock, A. Einleitung in die chemische Krystallographie. Leipzig 1888.
402. Comité international. Travaux et mémoires du bureau international des poids et mesures. Tome VI. Paris 1888.
598. Wöhler, E. Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829—1873. Unter Mitwirkung von E. Wöhler, herausgegeben von A. W. Hofmann.

Schliesslich begrüsst der Vorsitzende das auswärtige Mitglied
Hrn. Prof. Dr. Severin Jolin aus Stockholm, welcher der Sitzung
beiwohnt.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

624. Samuel C. Hooker: Ueber die Auffindung von Benzoë-
säuresulfinid (Saccharin).

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Von E. Börnstein ¹⁾ ist kürzlich eine Probe zur Auffindung von Benzoësäuresulfinid beschrieben worden, welche sich auf die Voraussetzung der Bildung eines Sulfoptaleins gründet. Benzoësäuresulfinid wird mit einem geringen Ueberschuss von Resorcin und wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure erhitzt; auf Zusatz von Wasser erhält man eine Lösung, welche nach dem Alkalischemachen stark fluorescirt.

Ich möchte darauf aufmerksam machen, dass diese Probe durch eine Beobachtung, die ich vor ungefähr einem Jahre gemacht habe, werthlos wird. Wenn man Resorcin mit Schwefelsäure allein behandelt, so tritt eine Reaction ein, welche scheinbar dieselbe ist, wie die, welche Börnstein als charakteristisch für das Benzoësäuresulfinid beschreibt. Leider ist die Reaction bereits in mehreren mir bekannt gewordenen Fällen angewandt worden, und man hat auf die Anwesenheit von Benzoësäuresulfinid geschlossen, in Fällen, wo dasselbe wahrscheinlich gänzlich fehlte.

Es ist seit lange bekannt, dass, wenn man Resorcin mit Zinkchlorid allein erhitzt, auch stark fluorescirende Producte entstehen.

Philadelphia, U. S. A., 19. October 1888.

¹⁾ Diese Berichte XXI, Ref. 488. Zeitschrift f. analyt. Chemie XXVII, 167.

625. E. Börnstein: Erwiderung, betreffend die Fluoresceinreaction zur Erkennung des Benzoesäuresulfids.

(Eingegangen am 15. November.)

Die ungünstigen Erfahrungen, die Hr. Hooker nach der vorigen Mittheilung mit der von mir empfohlenen Methode zur Erkennung des Benzoesäuresulfids gemacht hat, sind nicht sowohl auf Rechnung ihr anhaftender Fehler zu schreiben, als vielmehr dadurch veranlasst, dass er der besonders grossen Schärfe der zu Grunde liegenden Reaction nicht genügende Würdigung zu Theil werden liess. Dass man bei geeigneter Behandlung, besonders nach Einwirkung hoher Temperaturen, aus einer Unzahl von organischen Verbindungen Flüssigkeiten mit grünlichem Oberflächenschimmer erhalten kann, ist ja für die mit Kohlenstoffverbindungen arbeitenden Chemiker schon lange kein Geheimniss mehr, doch stehen diese Erscheinungen sämmtlich an Intensität hinter der durch das Sulfid hervorgerufenen Fluorescenz so weit zurück, dass man letztere bei entsprechender Ausführung des Versuches sehr wohl dazu benutzen kann, die Anwesenheit dieses Süßmittels festzustellen. In meiner ersten Mittheilung darüber gab ich an, wie wenig Substanz zum Gelingen des Versuches ausreichend sei; dass auch nicht viel mehr anzuwenden sich empfehle, betonte ich dabei vielleicht nicht so sehr, wie nöthig, in der Erwägung, dass bei seiner so stark versüssenden Kraft das besprochene Mittel bei Prüfungen darauf an sich in so kleinen Mengen sich vorfinden würde, um die Verführung zur Anwendung von zu viel auszuschliessen.

Wie früher erwähnt, kann man selbst schon mit 1 mg reinen Sulfids einigen Litern Lösung deutliche Fluorescenz ertheilen; bei Untersuchung von Nahrungsmitteln genügt ein halbes Centigramm des trockenen Aetherrückstandes mit dem doppelten Gewicht Resorcin und nur 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure für eine unzweifelhafte Reaction, während Resorcin allein mit Schwefelsäure erhitzt erst in mehreren Decigrammen angewandt werden muss, um an der filtrirten Lösung einen grünlichen Schimmer vermuthen zu lassen.

Zur Ausführung der Reaction macht man es sich am besten zur Regel, die gesammten Operationen der Erhitzung mit Schwefelsäure, der Verdünnung mit Wasser und der Uebersättigung mit Alkali in demselben Reagensrohr von circa 25 ccm Inhalt auszuführen. Dabei verräth sich dann die Anwesenheit des gesuchten Körpers auch schon durch die plötzlich auftretende Grünfärbung der wenig verdünnten, unfiltrirten und im auffallenden Lichte zu betrachtenden Flüssigkeit im Augenblick des Umschlages aus der sauren in die alkalische Reaction, eine Erscheinung, die man bei Benutzung reinen Sulfids bei einiger Aufmerksamkeit schon mit einem, in jedem Falle aber mit zwei Milli-

grammen deutlich beobachten kann. Diese Farbenwandlungen zeigten von allen in der Richtung untersuchten Verbindungen ausser dem Sulfid nur noch Phtalsäureanhydrid und Phtalimid.

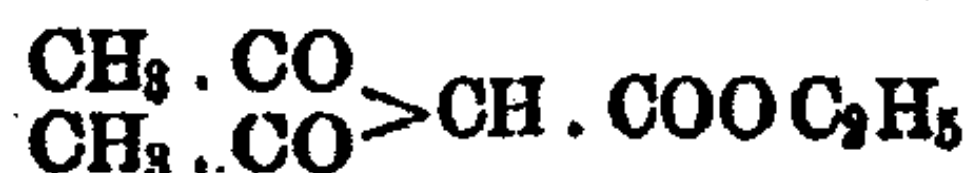
Vielleicht empfiehlt es sich zu noch grösserer Sicherung gegen alle Irrthümer, auch noch auf Beobachtung dieses Farbenwechsels hinzuweisen. Immerhin aber ist die Reaction eine solche, die bei Einhaltung der nothwendigen Versuchsbedingungen sicher zum Ziele führt.

826. L. Claisen und W. Zedel: Notiz über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Natriumverbindungen des Acetylacetons, des Acetessigäthers und des Malonsäureäthers.

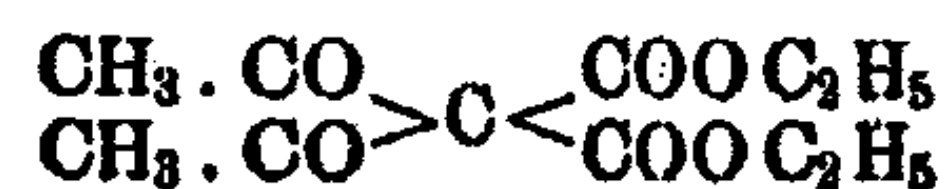
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

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

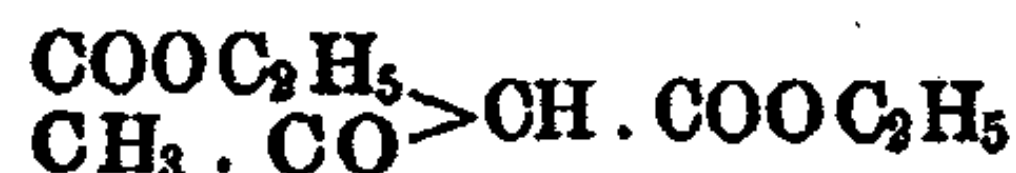
Als wir, in der Erwartung den Diacetessigäther



zu erhalten, Chlorkohlensäureäther auf die Natriumverbindung des Acetylacetons¹⁾ einwirken liessen, zeigte sich, dass statt des erhofften Acetylaceton-Monocarbonsäureäthers ein Körper von viel höherem Siedepunkte entstanden war, welcher sich bei der Analyse als der Dicarbonsäureäther des Acetylacetons



zu erkennen gab. Wir haben daraufhin nochmals die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Natriumacetessigester studirt, welche nach den Angaben von Ehrlich²⁾, Conrad und Guthzeit³⁾ und neuerdings von Michael⁴⁾ zu dem sogenannten Acetmalonsäureäther



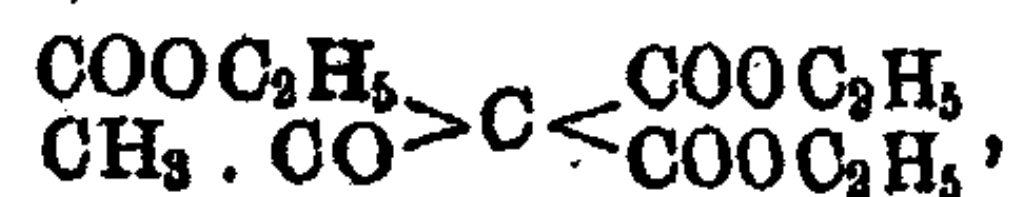
¹⁾ Das Acetylaceton kann, nach Versuchen des Hrn. Erhardt, ziemlich leicht aus Essigäther, Aceton und Natriumäthylat erhalten werden.

²⁾ Diese Berichte VII, 392.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 35.

⁴⁾ Journ. für prakt. Chem. 87, 474.

führen soll; aber auch in diesem Falle erwies sich der sorgfältig gereinigte Körper als ein Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers,



woraus sich die auffallenden Eigenschaften dieser Verbindung, auf welche schon Conrad und Guthzeit aufmerksam machten, zur Genüge erklären. — Auch der sogenannte Methenyltricarbonsäureäther, welchen Conrad und Guthzeit¹⁾ aus Malonsäureäther und Chlorkohlensäureäther erhielten, scheint nach den Resultaten einer Dampfdichtebestimmung nicht die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$, sondern die Zusammensetzung $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_8$ zu besitzen, also ein Methantetracarbonsäureäther $\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_4$ zu sein, was auch mit seinem Verhalten besser übereinstimmt als die andere Formel. In diesem wie auch in den anderen Fällen liegen die Procentgehalte der beiden Formeln bezüglich des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einander so nahe, dass bei blosser Berücksichtigung der analytischen Daten ein Irrthum leicht möglich war.

Wir sind damit beschäftigt, nach einem etwas abgeänderten Verfahren den wirklichen (bisher noch unbekannt) Acetessigmonocarbonsäureäther darzustellen, um zu sehen, ob derselbe, wie Michael²⁾ vor Kurzem angab, von dem Acetmalonsäureäther in der That verschieden ist.

627. Nicolaus Zelinsky und Athanasius Bitschichin:
Zur Kenntniss der Reaction zwischen Cyankalium und α -Brom-,
resp. chlorsubstituirten Fettsäureestern.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

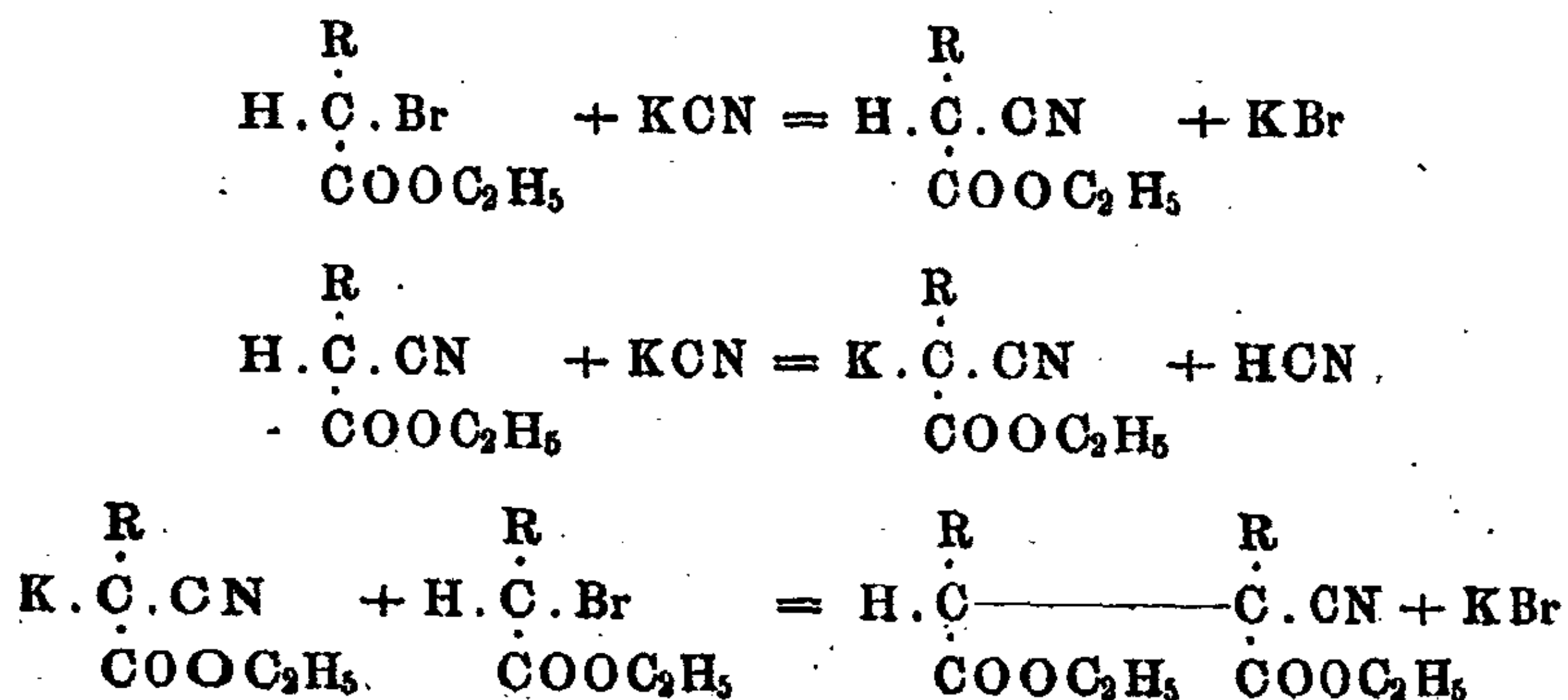
In der Abhandlung vom 2. November hat der Eine von uns gezeigt, dass bei der Einwirkung von Cyankalium auf α -Brompropionsäureester neben dem α -Cyanpropionsäureester sich in bedeutender Menge ein Condensationsproduct — nämlich symmetrischer Dimethylcyanbernsteinsäureester — bildet, der bei der Verseifung in die entsprechende symmetrische Dimethylbernsteinsäure übergeht. In der oben citirten Abhandlung wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 31.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 37, 473.

die Bildung solcher Condensationsproducte wahrscheinlich eine allgemeine Reaction darstellt, daher gewährte es ein grosses Interesse, die Reactionsproducte des Cyankalium auf andere α -bromsubstituirten Fettsäureester ausführlich zu untersuchen. Zu diesem Zwecke untersuchten wir näher das Verhalten von Cyankalium zu α -Brom-, resp. Chloressigsäureester und α -Brombuttersäureester.

Alle diese Ester geben bei Behandlung mit Cyankalium in alkoholischer Lösung neben den α -Cyanestern Condensationsproducte, die charakteristische schwere Flüssigkeiten darstellen, Nitrilgeruch besitzen, ohne merkliche Zersetzung bei gewöhnlichem Drucke siedend, und nach deren Verseifung mit Salzsäure Bernsteinsäure, resp. symmetrische Diäthylbernsteinsäure erhalten werden. Die Bildung von Bernsteinsäure neben der Malonsäure bei der Einwirkung von Cyankalium auf Bromessigester hat zuerst Franchimont¹⁾ beobachtet. Was die symmetrische Diäthylbernsteinsäure anbetrifft, so kommt sie bei der Verseifung des ihr entsprechenden symmetrischen Diäthylcyanbernsteinsäureesters in zwei isomeren Modificationen vor; die eine schmilzt bei 191° C., die andere bei ca. 126—127° C. Die auf diese Weise erhaltenen symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren sind ohne Zweifel identisch mit den symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren Hjelt's und Bischoff's²⁾, die sie vermittelst Malonsäuresynthese erhalten haben. Aus diesen unseren Versuchen geht hervor, dass die Bildung solcher Condensationsproducte bei der Einwirkung von Cyankalium auf α -brom- resp. α -chlorsubstituirt Fettsäureester eine ganz allgemeine Reaction ist und durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden kann:



Das Condensationsproduct, erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf α -Brom- resp. Chloressigester, stellt eine schwere in

¹⁾ Diese Berichte VII, 216.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2089.

Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die fast ohne Zersetzung bei 280 bis 290° siedet. Die Analyse ergab:

0.1780 g Substanz gaben 11 ccm feuchten Stickstoff bei 757 mm und 21° C.

0.2151 g Substanz gaben 18.8 ccm feuchten Stickstoff bei 756.5 mm und 17° C.

Versuch		Theorie für
I.	II.	
N	7.20	7.40
		7.04 pCt.

Denselben Cyanbernsteinsäureäthyläther erhielt Haller¹⁾ durch Umsetzung von Natriumcyanessigester mit Chloressigester.

Das Condensationsproduct, erhalten durch Einwirkung von Cyankalium auf α -Brombuttersäureester, stellt auch eine schwere Flüssigkeit dar, die ohne Zersetzung bei 280—286° siedet. Die Analyse ergab:

0.2026 g Substanz gaben 10.6 ccm feuchten Stickstoff bei 755 mm und 28° C.

Versuch		Theorie für
N	5.85	

Derselbe Diäthylcyanbernsteinsäureester wurde durch Umsetzung von Natriumcyanbuttersäureester mit α -Brombuttersäureester erhalten. Die Stickstoffbestimmung hat folgende Zahlen geliefert:

0.2870 g Substanz gaben 15 ccm feuchten Stickstoff bei 757 mm und 23° C.

Versuch		Theorie
N	5.86	5.48 pCt.

Was den α -Cyanbuttersäureester betrifft, der zuerst von Prof. Markownikow²⁾ erhalten wurde, so folgt aus unseren Beobachtungen, dass bei den Bedingungen³⁾, unter denen wir gearbeitet haben, dieser Ester in recht bedeutender Menge (ca. 50 pCt.) erhalten wird und alle Eigenschaften des α -Cyanpropionsäureesters besitzt. Wie der α -Cyanpropionsäureester, so auch der α -Cyanbuttersäureester, die wir aus α -bromsubstituirten Fettsäureestern erhalten haben, sind höchst wahrscheinlich identisch mit den von Henry und Haller⁴⁾ aus Natriumcyanessigester und Jodmethyl, resp. Jodäthyl erhaltenen Methyl- und Aethyllessigestern. Gegenwärtig ist der Eine von uns mit dem Studium über das Verhalten von Cyankalium zu den höheren Gliedern

¹⁾ Compt. rend. 106, 1414.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 182, 330.

³⁾ Siehe die frühere Abhandlung.

⁴⁾ Compt. rend. 104, 1619, 1627.

der α -bromsubstituirten Fettsäureester beschäftigt. Zu diesem Zwecke wurde α -Bromcapronsäureester bereitet nach dem Verfahren, das der Eine von uns im Juni 1887 beschrieben hat. Die Ausbeute an reinem, zwischen $205-220^{\circ}$ (Hauptmenge $210-215^{\circ}$) unter geringer Zersetzung siedendem α -Bromcapronsäureäthylester beträgt 90 pCt. der Theorie. Hell¹⁾ giebt für α -Bromcapronsäureäthylester den Siedepunkt $205-210^{\circ}$ an. Auf diese Weise erweist sich die von dem Einem von uns zuerst angewandte Methode (Brom auf Bromanhydrid der betreffenden Säure in offenen Gefäßen und bei niedriger Temperatur einwirken zu lassen) als sehr praktisch, und ohne Zweifel werden auch die höheren Fettsäuren unter diesen Bedingungen sehr leicht in α -bromsubstituirte Fettsäureester übergehen. Wie einfach und bequem diese Methode ist, ist aus einer späteren Abhandlung des Prof. Volhard²⁾ zu ersehen, der sich auch mit der Bromirung der Fettsäuren beschäftigte³⁾.

Eine ausführlichere Abhandlung über unsere Arbeit wird demnächst im Journ. d. russ. Chem. Gesellsch. publicirt werden.

Odessa. Organisches Universitätslaboratorium.

628. P. Drawe: Ueber die Unterphosphorsäure und einige neue Salze derselben.

(Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Th. Salzer im Jahre 1877 seine erste Abhandlung »Ueber die Unterphosphorsäure« veröffentlichte und derselben drei weitere über denselben Gegenstand folgen liess, lenkte er die Aufmerksamkeit der anorganischen Chemiker auf ein seit langem nicht mehr bebautes Feld der Forschung. Während man bis dahin annahm, dass bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft ein Gemenge von Phosphorsäure und phosphoriger Säure entstände, zeigte Salzer, dass sich bei diesem Prozesse noch eine Säure bildet, welche man bis dahin übersehen hatte. Er isolirte dieselbe in Form eines schwerlöslichen Natriumsalzes und nannte sie Unterphosphorsäure. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $H_4P_2O_6$ ausgedrückt; beim

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2218.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 62.

³⁾ Ueber die Bromirung der Bernsteinsäure und Korksäure siehe Hell, diese Berichte XIV, 891; XV, 142; XXI, 1726.

Aufbewahren zersetzt sie sich. Das bemerkenswerthe der von Salzer dargestellten Subphosphate ist das saure Natriumsalz $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit (1:45) und seiner Krystallisationsfähigkeit leicht rein zu erhalten ist, sich an der Luft nicht verändert und sich vorzüglich zur Darstellung anderer unterphosphorsaurer Salze eignet.

Bei der Absicht, neue Salze der Unterphosphorsäure darzustellen, kam es mir zunächst darauf an, eine möglichst ergiebige Quelle für das saure Natriumsalz ausfindig zu machen. Dieses ist mir in soweit gelungen, als ich durch eine Abänderung der Salzer'schen Darstellungsmethode eine fast doppelt so grosse Ausbeute erhielt als Salzer.

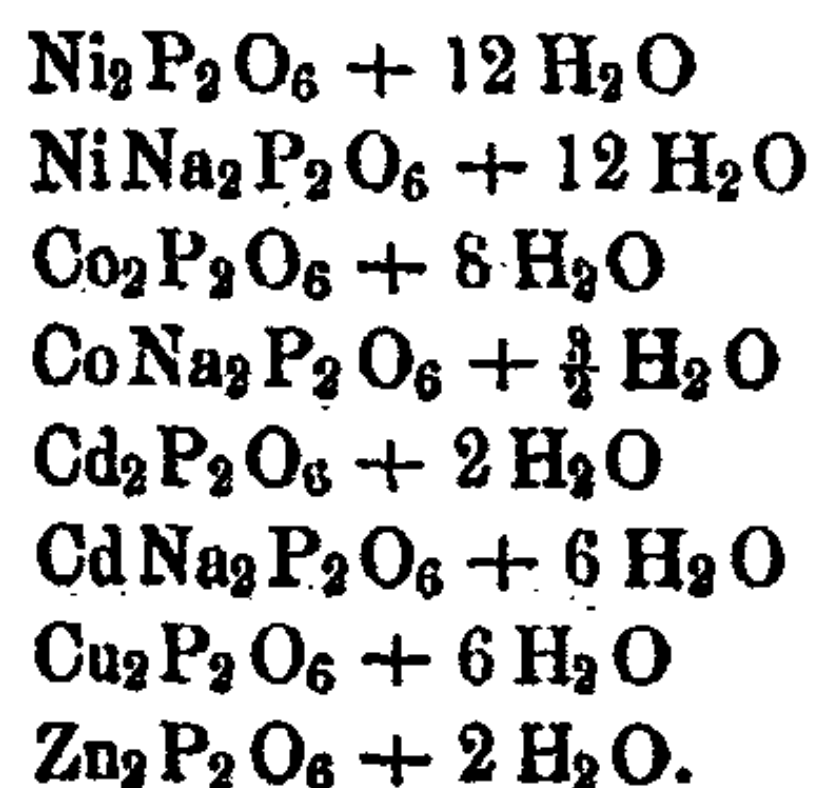
Diese Abänderung bestand darin, dass ich die Oxydationsproducte in einer 25 procentigen Lösung von Natriumacetat auffing, wobei das saure Natriumsubphosphat entstand unter Freiwerden von Essigsäure. Den Apparat, dessen ich mich bediente, bildete ich dem Salzer'schen nach: Phosphorstangen wurden in Fläschchen von 5 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gethan und soviel der Natriumacetatlösung hineingegossen, dass der Phosphor 1 cm herausragte. An Bindfäden, welche um die weiten Mäse der Fläschchen geschlungen waren, wurden dieselben zu 5 bis 8 in irdene Töpfe gestellt; die freien Enden der Bindfäden fielen über den Rand des Topfes, welcher mit einer Glasplatte bedeckt wurde. Der hierdurch hergestellte Abstand von 1 bis 2 mm zwischen Topf und Platte gestattete der für die Oxydation des Phosphors erforderlichen Luftmenge den Zutritt und regulirte denselben so, dass eine Entzündung des Phosphors verhindert wurde. Die Ausbeute bestimmte ich in der Weise, dass ich den Phosphor vor und nach der Oxydation wog und das Gewicht des nach einmaligem Umkrystallisiren erhaltenen sauren Natriumsubphosphats ermittelte. Bei einem dieser Versuche hatte ich anfangs 696.5 g Phosphor, nachher 526.5; während des viertägigen Stehens an der Luft bei einer Temperatur von 10 bis 15° C. waren mithin 170 g Phosphor oxydirt worden, welche sich in 45 Fläschchen und 7 irdenen Töpfen befanden. Ich erhielt 93.2 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, welche 18.4 g Phosphor oder 10.8 pCt. des im ganzen oxydirten enthielten. Es war dies aber keineswegs die ganze Menge der entstandenen Unterphosphorsäure, denn ein Theil derselben ging beim Umkrystallisiren verloren, ein weiterer wurde durch die ändern in Lösung befindlichen Natriumsalze am Auskrystallisiren verhindert.

Meine Versuche, neue Salze der Unterphosphorsäure darzustellen, z. B. das Nickelsubphosphat, begann ich in der Weise, dass ich Lösungen von Nickelsulfat und saurem Natriumsubphosphat mischte und eine Lösung von Natriumacetat zusetzte, um die bei dem Prozesse frei werdende Schwefelsäure zu binden, welche sonst einen beträchtlichen Theil des entstehenden Nickelsalzes in Lösung hält. Meine

Analysen des hellgrünen Niederschlags wiesen jedoch derartige Abweichungen unter einander auf, dass ich nothwendig annehmen musste, ich hätte es mit einem Salzgemenge zu thun. Diese Vermuthung bestätigte sich, als ich das Mikroskop zu Hülfe nahm, unter welchem ich in dem Niederschlage deutlich zwei Krystallformen unterschied, die eine in Prismen, die andere in sechseckigen Tafeln auftretend. Die Prismen erschienen allein, wenn ich den vorhin erwähnten Zusatz von Natriumacetat unterliess. Im Laufe der Arbeit fand ich, dass die beiden Krystallformen sich auch bildeten, wenn ich die Lösung von Nickelsulfat mit dem normalen Natriumsubphosphat, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$, mischte, welches ich nach Salzer's Angabe aus dem sauren Salze darstellte. Nur mit Hülfe des normalen Salzes gelang mir die Reindarstellung des tafelförmigen Nickelsalzes, und auch für die Darstellung des andern prismatischen ist es zweckmässiger zu verwenden als das saure Natriumsubphosphat.

Das in Prismen auftretende Salz, welches die Analyse als das normale Nickelsubphosphat auswies, gewann ich in grösserer Menge dadurch, dass ich eine verdünnte, warme Lösung von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 10\text{H}_2\text{O}$ unter Umrühren in einen Ueberschuss von warmer Nickelsulfatlösung eintrug. Das sechseckig-tafelförmige, dem hexagonalen System angehörige Salz war ein Doppelsalz: Nickel-Natriumsubphosphat. Seine Reindarstellung gelang in der Weise, dass ich stark verdünnte und auf 0° abgekühlte Lösungen in Anwendung brachte und die Lösung des Nickelsulfats in dünnem Strahl in eine einen Ueberschuss enthaltende Lösung von normalem Natriumsubphosphat einfliessen liess, wobei letztere Lösung beständig umgerührt wurde. Die Niederschläge wurden in beiden Fällen abfiltrirt und an der Luft getrocknet.

Ganz dieselben Erscheinungen wie beim Nickel traten bei den andern Metallen auf, welche ich in Betracht zog: beim Kobalt, Cadmium, Kupfer, Zink, deren normale Subphosphate und Doppelsalze ich auf die eben beschriebene Weise erhielt. Dargestellt habe ich folgende Salze:



Diese Salze sind in Wasser so gut wie unlöslich; die Doppelsalze werden durch dasselbe zersetzt. In verdünnten Säuren lösen sie sich. Beim Erhitzen auf 110° verlieren einige Krystallwasser bis zum constanten Gewicht, andere zersetzen resp. oxydiren sich.

Man sollte vermuthen, dass die unterphosphorsauren Salze beim Glühen an der Luft durch Aufnahme eines Atoms Sauerstoff in die Pyrophosphate übergehen würden. Nach meinen Beobachtungen trifft dies jedoch nicht zu. Denn während einige, wie das Cadmiumsubphosphat, sich unter Bildung des Phosphormetalls zersetzen, oxydiren sich andere, z. B. die Nickel- und Kobaltsalze bis zum constanten Gewicht, jedoch ohne genügend Sauerstoff für die Bildung des Pyrophosphats aufzunehmen.

Es würde zu weit führen, an diesem Orte die Analysen der Salze und das Verfahren bei denselben anzugeben; betreffe derselben muss ich auf die anderweitig niedergelegten Thatsachen verweisen.

Anorgan. Labor. der techn. Hochschule zu Charlottenburg.

629. E. Jahns: Ueber die Alkaloïde der Arecanuss.

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

Die Areca- oder Betelnüsse, die Samen der ursprünglich auf den Sunda-Inseln einheimischen, jetzt im wärmeren Theile von Vorder- und Hinterindien sowie auf den Philippinen in grosser Ausdehnung cultivirten Arecapalme (*Areca Catechu*), sind in ihrer Heimath ein wichtiger Handelsartikel. Sie werden dort bekanntlich von den Eingeborenen mit etwas Kalk und den Blättern des Betelpfeffers gekaut, gelegentlich auch in China und Indien als wurmabtreibendes Mittel benutzt. Einige glückliche Erfolge in dieser Hinsicht haben ihnen Aufnahme in den Arzneischatz einiger europäischer Länder verschafft und auch bei uns finden sie bisweilen als Mittel gegen den Bandwurm Verwendung.

Welchem ihrer Bestandtheile die Arecanüsse eine so ausgedehnte Verwendung als Genussmittel bei den Malayen¹⁾ verdanken und welcher Bestandtheil ihre Wirksamkeit als Bandwurmmittel bedingt, ist bis jetzt nicht bekannt. Sie enthalten²⁾ etwa 15 pCt. Gerbstoff, 14 pCt. Fett, Farbstoff u. s. w., ferner nach einer Beobachtung von Bombelon³⁾ ein flüssiges, flüchtiges Alkaloïd, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung jedoch nicht bekannt sind. Da in diesem Alkaloïde möglicher-

¹⁾ Nach v. Bibra sind an 100 Mill. Menschen dem Betelkauen ergeben

²⁾ Flückiger and Haxbury, *Pharmacographia* 670.

³⁾ *Pharm. Zeitung* 1886, 146.

weise der physiologisch wirksame Bestandtheil der Arecanüsse zu suchen war, erschien eine genauere Untersuchung desselben von Interesse.

Zur Darstellung der Arcabasen wurden zwei Methoden benutzt, welche beide gleich gute Resultate lieferten.

Nach der einen wurden die gepulverten Samen mit Wasser, dem auf 1 kg Samen 2 g concentrirte Schwefelsäure zugesetzt war, dreimal kalt ausgezogen, die abgepressten und filtrirten Auszüge bis etwa auf das Gewicht des angewandten Rohmaterials eingedampft und nach dem Erkalten und abermaligen Filtriren mit Kaliumwismuthjodid und Schwefelsäure gefällt. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels ist zu vermeiden, da derselbe lösend auf das abgeschiedene Doppelsalz wirkt. Der rothe krystallinische Niederschlag ward nach einigen Tagen abfiltrirt, ausgewaschen und durch Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser zerlegt. Die Alkaloide gehen vollständig in Lösung, während Wismuthoxyjodid, Farbstoff u. s. w. ungelöst bleiben. Die abfiltrirte Alkaloidlösung wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, mit genügend Aetzbaryt versetzt und nun das im folgenden (wegen seiner öligen Beschaffenheit) als Arecolin bezeichnete Alkaloid durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether ausgezogen. Die rückständige Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und aus dieser Lösung, welche neben den jodwasserstoffsäuren Alkaloiden noch Jodbaryum enthielt, die Alkaloide in bekannter Weise durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Silbersulfat, Aetzbaryt und Kohlensäure frei gemacht. Die Lösung der reinen Alkaloide ward zur Trockne verdampft und der Rückstand mit kaltem, absolutem Alkohol (oder Chloroform) ausgezogen. Das Arecaïn bleibt hierbei ungelöst, während ein drittes Alkaloid neben Farbstoff u. s. w. in Lösung geht und beim Verdunsten des Alkohols als amorphe Masse hinterbleibt.

Nach einer anderen Methode werden die gepulverten Arecanüsse mit Kalkmilch kalt ausgezogen, die filtrirten Auszüge mit Schwefelsäure neutralisirt und zur Syrupconsistenz eingedampft. Durch Auflösen in wenig Wasser und Filtriren wird der Gyps und ausgeschiedene Farbstoff beseitigt, dann die wieder concentrirte Lösung alkalisch gemacht und das Arecolin mit Aether ausgezogen. Die anderen Basen werden dann wie vorher durch Kaliumwismuthjodid und Schwefelsäure gefällt.

Die Ausbeute an Arecolin betrug 0.07 bis höchsten 0.1 pCt., diejenige an Arecaïn etwa 0.1 pCt. Von dem dritten Alkaloid wurde nur eine sehr geringe Menge gewonnen.

Arecolin, $C_8H_{13}NO_2$.

Der in angegebener Weise erhaltenen ätherischen Lösung des Arecolins wurde dasselbe durch Ausschütteln mit angesäuertem Wasser entzogen, die neutralisirte Flüssigkeit auf ein kleines Volumen ein-

gedampft und nach Zusatz von genügend Kalilauge wieder mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten dieser Lösung hinterbleibende Base wurde mit Bromwasserstoffsäure neutralisirt und das eingetrocknete Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollends gereinigt. Aus dieser reinen Verbindung wurden dann sowohl die freie Base als andere Salze dargestellt.

Das Arecolin bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von stark alkalischer Reaction, die in jedem Verhältniss in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Es ist flüchtig und destillirbar, der Siedepunkt scheint gegen 220° zu liegen, konnte jedoch, weil das vorhandene Material hierzu nicht ausreichte, noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Die Salze sind leichtlöslich, zum Theil zerfliesslich, aber meist krystallisirbar. Sie geben mit Kaliumwismuthjodid einen aus mikroskopischen Krystallen bestehenden granatrothen Niederschlag (empfindliche Reaction), mit Phosphormolybdänsäure weisse Fällung. Kaliumquecksilberjodid fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen gelbe, ölige Tropfen, die nach mehreren Tagen krystallinisch erstarren, Jodlösung braune Tropfen, Pikrinsäure einen harzigen, später in Nadeln übergehenden Niederschlag. Goldchlorid fällt ebenfalls ölige Tropfen, die auch nach längerer Zeit nicht erstarren. Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Gerbsäure geben keine Fällung.

Bromwasserstoffsäures Arecolin, $C_8H_{13}NO_2, HBr$, ist von den einfachen Salzen das am besten krystallisirende. Es ist leichtlöslich in Wasser und heissem, wenig in kaltem Alkohol und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung wasserfrei in feinen Prismen. Das Salz ist luftbeständig, nicht hygroskopisch, es schmilzt bei 167 bis 168° . Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_8H_{13}NO_2, HBr$
C	40.8	40.97	40.96	—	—	40.67 pCt.
H	6.22	6.07	6.24	—	—	5.94 »
N	—	—	—	5.91	—	5.95 »
Br	—	—	—	—	33.71	33.87 »

Das salzsaure Salz krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in feinen Nadeln, die beim Stehen an der Luft zerfliessen. Er ist auch in Alkohol, sowie Aetheralkohol leicht löslich. Aehnlich verhalten sich das schwefelsaure, essigsäure und salpetersaure Salz.

Arecolingoldchlorid, $C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3$,

ist, wie erwähnt, eine gelbe ölige Flüssigkeit, wenig löslich in kaltem leichter in heissem Wasser.

	Gefunden	Berechnet
		für $C_8H_{13}NO_2, HCl + AuCl_3$
Au	39.5	39.76 pCt.

Arecolinplatinchlorid, $(C_8H_{13}NO_2, HCl)_2 + PtCl_4$.

Die Verbindung wird aus den vermischten alkoholischen Lösungen von salzsaurem Arecolin und Platinchlorid durch Aether in klebrigen Flocken gefällt. Nach dem Auswaschen mit Aetheralkohol und Lösen in Wasser krystallisirt sie beim Stehen dieser Lösung über Schwefelsäure in schön ausgebildeten orangerothern Krystallen, die nach der gütigen Bestimmung des Hrn. Professor Liebisch dem rhombischen Systeme angehören.

Das Salz enthält kein Krystallwasser, es schmilzt unter Aufschäumen bei 176°.

	Gefunden			Berechnet für $(C_8H_{13}NO_2, HCl)_2 + PtCl_4$
	I.	II.	III.	
C	27.02	—	—	26.67 pCt.
H	4.13	—	—	3.9 >
N	—	4.36	—	3.9 >
Pt	—	—	27.14	27.06 >

Auch mit Cadmiumchlorid bildet das salzsaure Arecolin, wie es scheint mehrere, gut krystallisirende, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Doppelsalze.

Hr. Professor Marmé hatte die Güte, das Arecolin auf seine physiologische Wirkung zu prüfen, und theilt darüber mit, dass es ein sehr giftiger, wegen der Art seiner Einwirkung interessanter Körper sei. Das Resultat seiner Untersuchung wird derselbe demnächst an anderer Stelle veröffentlichen. Ohne Zweifel ist das Arecolin der physiologisch wirksame Bestandtheil der Arecanüsse und wird auch deren Wirksamkeit gegen den Bandwurm bedingen. Es scheint in dieser Beziehung, wie auch nach seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften dem Pelletierin, einem der Alkaloide der als Bandwurm-mittel geschätzten Granatwurzelrinde, nahezustehen. Dasselbe ist ebenfalls flüssig und flüchtig, seine Zusammensetzung entspricht nach Tanret der Formel $C_8H_{13}NO$.

Arecaïn, $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$.

Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 60 procentigem Weingeist gereinigte Arecaïn bildet farblose, luftbeständige Krystalle, leicht löslich in Wasser und verdünntem Weingeist, wenig löslich in stärkerem und beinahe unlöslich in absolutem Alkohol, der wasserentziehend wirkt. Ebenso ist es unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die wässrige Lösung reagirt neutral und besitzt einen wenig hervortretenden, schwach salzigen Geschmack. Bei 100° verliert das Arecaïn sein Krystallwasser, schmilzt dann unter Aufschäumen bei 213° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen.

Kaliumwismuthjodid erzeugt in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Arecaïns einen amorphen rothen Niederschlag, der sehr

bald krystallinisch wird. Bei weitem weniger empfindlich ist Kaliumquecksilberjodid. Es fällt die (neutrale) Lösung des freien Alkaloids nicht, beim Ansäuern krystallisiert das Doppelsalz in gelben Nadeln aus oder der anfangs ölige Niederschlag verwandelt sich bald in Nadeln. Jodkalium reagiert ebenfalls nicht auf die neutrale Lösung, beim Ansäuern scheiden sich dunkel gefärbte Nadeln aus. Phosphormolybdänsäure sowie Gerbsäure geben geringe Trübung, Pikrinsäure fällt nicht, Goldchlorid und Platinchlorid fallen aus den nicht zu verdünnten Lösungen krystallinische Doppelsalze.

Die Bestimmung des Krystallwassers durch Trocknen bei 100° ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2 + H_2O$
H ₂ O	12.04	11.31 pCt.

Die Analyse des wasserfreien Alkaloids ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_7H_{11}NO_2$
	I.	II.	
C	59.4	—	59.54 pCt.
H	8.29	—	7.81 »
N	—	10.2	9.95 »

Das Arecaïn verbindet sich mit Säuren zu sauer reagirenden, leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslichen, krystallisierbaren Salzen. Das salzsaure Salz, aus Alkohol krystallisiert und bei 100° getrocknet, gab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2, HCl$
Cl	20.0	19.97 pCt.

Arecaïn-Goldchlorid, $C_7H_{11}NO_2, HCl + AuCl_3$. Beim Vermischen concentrirter wässriger Lösungen von salzsaurem Arecaïn und Goldchlorid schied sich das Doppelsalz in Prismen aus, die aus sehr verdünnter, heisser Salzsäure umkrystallisiert wurden.

Das Salz schmilzt bei 186—187°

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}NO_2, HCl + AuCl_3$
Au	40.97	40.92 pCt.

Arecaïn-Platinchlorid, $(C_7H_{11}NO_2, HCl)_2 + PtCl_4$, krystallisiert auf Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem Arecaïn in wasserfreien, orangegelben Octaedern.

Die Verbindung wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert, sie schmilzt unter Aufschäumen bei 213—214°.

	Gefunden			Berechnet für $(C_7H_{11}NO_2, HCl)_2 + PtCl_4$
	I.	II.	III.	
C	24.41	—	—	24.28 pCt.
H	3.61	—	—	3.47 »
N	—	4.35	—	4.06 »
Pt	—	—	28.07	28.16 »

Nach seinen Eigenschaften steht das Arecaïn dem Trigonellin¹⁾ (Methylnicotinsäurebetaïn) nahe und ist vielleicht wie dieses ein betaïn-artiger Körper. Wegen Mangel an Material konnten jedoch bis jetzt weitere Versuche nicht angestellt werden. Ebenso wie das genannte Betaïn erwies sich auch das Arecaïn bei Thierversuchen unwirksam, wie Hr. Prof. Marmé gütigst mittheilte.

Das dritte, oben erwähnte Areca-Alkaloid konnte nicht näher untersucht werden, da die zur Verfügung stehende kleine Menge nicht ausreichte, analysenreine Verbindungen darzustellen. Es ist amorph, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwierig in Aether, von stark alkalischer Reaction. Das Platindoppelsalz krystallisirt in flachen Prismen oder Tafeln.

Göttingen, im November 1888.

680. H. Limpricht: Ueber Hydrazinsulfonsäuren und Triazo-
verbindungen.

(Eingegangen am 10. December.)

m-Hydrazinbenzolsulfonsäure, $C_6H_4 \cdot N_2H_2 \cdot SO_3H, 2H_2O$.

Eine Beschreibung dieser Säure habe ich in der chemischen Litteratur nicht auffinden können und glaube daher, dass die Veröffentlichung der Resultate einer schon vor 1 $\frac{1}{2}$ Jahren von W. Jaworowicz²⁾ vollendeten Untersuchung nicht zu spät kommen wird.

Zu ihrer Darstellung wird die Diazoverbindung der *m*-Amidobenzolsulfonsäure in kleinen Portionen in eine mit Eis gekühlte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen, in welcher sie sich unter theilweiser Zersetzung und Stickgasentwicklung auflöst. Nach dem Entzinnen der Lösung mit Schwefelwasserstoff wird sie auf dem Wasserbade concentrirt und die sich ausscheidende Hydrazinsäure durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Aus verdünnter Lösung krystallisirt sie in farblosen, regelmässigen rhombischen Tafeln, aus concentrirter in weissen Nadeln. Beim Aufbewahren färbt sie sich etwas gelblich. Bei 110° entweicht das Krystallwasser vollständig, bei 200° tritt noch keine Zersetzung ein;

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2521 und XX, 2840.

²⁾ Dissertation, Greifswald, 13. Mai 1887.

auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie unter Aufblähen und hinterlässt schwer verbrennliche Kohle. In heissem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwer, in Weingeist und Aether kaum löslich.

100 g Lösung enthalten nach 48 Stunden bei 22° = 2.8 g wasserfreie Säure.

In der Wärme entwickelt sie mit Eisenchloridlösung allen Stickstoff und reducirt Fehling'sche Lösung und Silberlösung. Ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und werden aus der concentrirten Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	9.1	9.1 pCt.
S	17.1	17.4 »
N	14.8	14.6 »

Mit Benzaldehyd vereinigt sich das Natriumsalz zu einer schön krystallisirenden Verbindung: $C_6H_4 \begin{matrix} SO_3Na \\ \leftarrow \\ N_2H \cdot CH \end{matrix} \cdot C_6H_5, 2H_2O$. Die alkalisch reagirende Lösung der Hydrazinsäure in Natronlauge wird mit Bittermandelöl vermischt und dann bis zum Verschwinden des Geruchs nach letzterem auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der concentrirten heissen wässrigen Lösung setzt sich die Verbindung beim Erkalten in weissen, regelmässigen Tafeln ab, die leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich sind. Sie verlieren bei 110° das Krystallwasser, zersetzen sich noch nicht bei 200° und verbreiten in noch höherer Temperatur unter Verkohlung den Geruch nach Bittermandelöl. Von Säuren werden sie in die Hydrazinsäure und Bittermandelöl zerlegt.

	Berechnet	Gefunden
Krystallwasser	11.5	11.3 pCt.
S	11.7	11.4 »
N	10.1	9.1 »

Bei länger dauerndem Einleiten von salpetriger Säure in starken Alkohol, in welchem die Hydrazinsäure suspendirt ist, scheidet sich ein braunes Oel am Boden ab, das nach Abgiessen der darüber stehenden Flüssigkeit nach einiger Zeit, oder schneller auf Zusatz von absolutem Alkohol, zu feinen etwas gelblich gefärbten Krystallen erstarrt. An der Luft färben sich diese langsam, in verschlossenen Gefässen rasch roth. Sie reagiren sauer, lösen sich leicht in Wasser und zersetzen¹⁾ sich bei gelindem Erwärmen der Lösung unter lebhafter Stickgasentwicklung; beim Erwärmen mit Alkalien tritt unter

¹⁾ Diese Zersetzung beim Kochen mit Wasser ist wohl durch Beimengungen veranlasst, denn Neumann (siehe unten), der diese Säure in grösserer Menge und ganz rein darstellte, konnte sie mit Wasser ohne Zersetzung kochen.

dunkelrother Färbung der Flüssigkeit ebenfalls Stickgasentwicklung ein. Die dabei sich bildenden Zersetzungsproducte sind von theeriger Beschaffenheit und nicht näher untersucht. Auf dem Platinblech tritt schon bei gelindem Erwärmen Verpuffen ein.

Die Analyse dieses Körpers gab Zahlen, die zur Formel der *m*-Triazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} SO_3H \\ N_3 \end{smallmatrix} \right.$, führen.

	Berechnet	Gefunden
C	36.2	35.4 pCt.
H	2.5	3.0 »
N	21.1	20.8 »
S	16.1	16.2 »

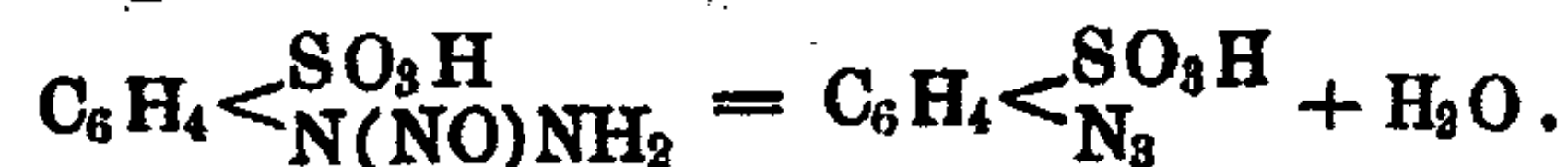
Bei einer so leicht zersetzbaren Substanz ist eine bessere Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung kaum zu erwarten. Beim Kochen mit Wasser entweichen nur 2 Atome Stickstoff:

	Berechnet	Gefunden
N	12.1	12.3 pCt.

Die wässrige Lösung liefert keine gut charakterisirte Verbindungen.

Wird bei der Darstellung der Triazobenzolsulfonsäure nicht lange genug salpetrige Säure eingeleitet und die sich abscheidende und abgepresste Krystallmasse mit Wasser gekocht, so geht sie unter starker Stickgasentwicklung in Lösung, aus der sich dann *m*-Amidobenzolsulfonsäure abscheidet.

Eine Nitroverbindung von der Formel $C_6H_4\left\langle \begin{smallmatrix} SO_3H_2 \\ N(NO)NH_2 \end{smallmatrix} \right.$, deren Bildung bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Hydrazinsäure erwartet werden durfte, konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Als in eine mit der berechneten Menge Schwefelsäure vermischte und mit einer Kältemischung stark gekühlte wässrige Lösung der Hydrazinsäure die berechnete Menge Natriumnitrit eingetragen wurde, trat sofort Gasentwicklung ein. Zwar schieden sich auch weisse Flocken ab, die sich aber sogleich zersetzten und nicht in zur Analyse geeigneten Zustand gebracht werden konnten. Vielleicht enthielten sie Stickoxyd, denn rasch zwischen Papier abgepresst, gaben sie die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure. Jedenfalls ist die Nitroverbindung sehr wenig beständig und zersetzt sich sogleich in die Triazobenzolsulfonsäure nach der Gleichung:



m-Hydrazinbenzoldisulfonsäure, $C_6H_3 \cdot N_2H_3 \cdot SO_3H \cdot SO_3H$.

☞ In geringer Menge wird diese Säure aus der *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure und Schwefelsäurechlorhydrin erhalten. Beim Zusammenbringen beider Verbindungen in einer Retorte findet heftiges Auf-

schäumen statt, nach dessen Aufhören langsam bis auf 90° erwärmt wird. Der feste Retorteninhalte wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand zur Entfernung der Schwefelsäure mit absolutem Alkohol gewaschen. Die freie Säure bildet feine seidglänzende Nadeln, löst sich leicht in Weingeist und Wasser und färbt sich beim Umkrystallisiren roth. Mit Eisenchlorid und Fehling'scher Lösung giebt sie die Hydrazinreaction.

Das Baryumsalz, $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} (SO_3)_2 Ba \\ N_2H_3 \end{array} \right.$, bildet sich bei Behandlung der Säure mit Baryumcarbonat und wird durch Alkohol aus der concentrirten wässerigen Lösung in röthlichen Warzen abgeschieden.

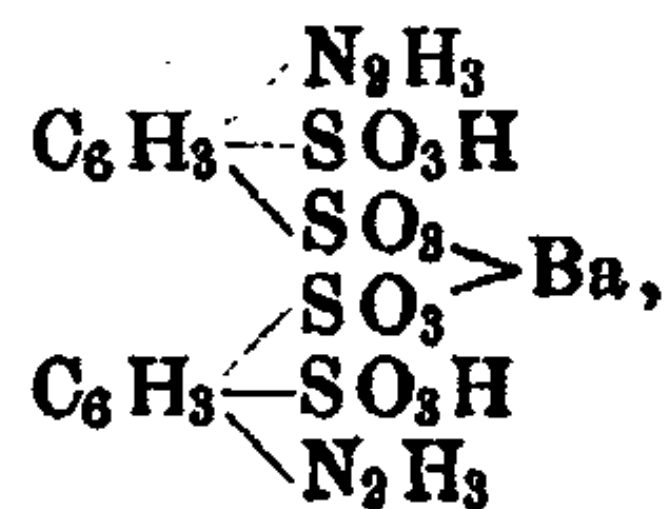
	Berechnet	Gefunden
Ba	34.0	34.1 pCt.

Aus der *m*-Amidobenzoldisulfonsäure ist diese Hydrazinsäure weit leichter zu erhalten. Von Zander¹⁾ wurde die Disulfonsäure durch Erhitzen der *m*-Amidobenzolsulfonsäure mit rauchender Schwefelsäure dargestellt, ihre Reinigung war jedoch ziemlich umständlich. Dagegen gewinnt man auf leichte Weise eine der berechneten nahe kommende Quantität, wenn die *m*-Amidobenzolsulfonsäure mit Schwefelsäurechlorhydrin behandelt wird. Aus ihr wurde das diazobenzolsulfonsaure Baryum dargestellt und dieses in eine verdünnte, stark abgekühlte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen. Nach Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und des Baryums mit Schwefelsäure blieb beim Abdampfen eine Säure zurück, die mit der vorhin beschriebenen Hydrazinbenzoldisulfonsäure identisch war. Sie bildete feine weisse Nadeln, zerfloss an der Luft, löste sich leicht in Weingeist und zersetzte sich bei gelindem Erhitzen. Auch die Salze sind leicht löslich in Wasser, werden aber durch Alkohol gefällt.

Das Baryumsalz, $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{l} (SO_3)_2 Ba \\ N_2H_3 \end{array} \right.$, wurde wie oben beschrieben dargestellt.

	Berechnet	Gefunden
Ba	34.0	34.6 pCt.

Das saure Baryumsalz:



entsteht beim Vermischen gleicher Moleküle des neutralen Salzes und der freien Säure. Es krystallisirt in dicken weissen Nadeln, löst

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 198, 21.

sich ziemlich schwer in Wasser und verändert sich bei 150° noch nicht.

	Berechnet	Gefunden
N	8.3	8.1 pCt.
Ba	20.4	20.4 »

p-Hydrazinbenzoldisulfonsäure, $C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} (SO_3H)_2 \\ N_2H_3 \end{smallmatrix} \right.$. Die aus Sulfanilsäure und Schwefelsäurechlorhydrin dargestellte *p*-Amidobenzoldisulfonsäure wurde genau so wie die *m*-Säure in die Hydrazinverbindung übergeführt.

Dünne glänzende Blättchen, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, bei 120° sich zersetzen und beim Aufbewahren sich roth färben.

Das Baryumsalz, $C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} (SO_3H)_2 Ba \\ N_2H_3 \end{smallmatrix} \right.$, wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als gelblich krystallinischer Niederschlag abgeschieden, zersetzt sich aber leicht.

Das saure Baryumsalz, (Formel wie oben), lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser in weissen rhombischen Tafeln erhalten, die bei 150° noch unverändert bleiben.

	Berechnet	Gefunden
N	8.3	8.1 pCt.
Ba	20.4	20.9 »

Bei den Versuchen Verbindungen der beiden Hydrazindisulfonsäuren mit Aldehyden darzustellen, trat sogleich Zersetzung unter Gasentwicklung ein.

In diesen Berichten XVIII, 2186 und 2194 habe ich kurze Angaben über die Nitranilinsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot SO_3H$, und die von ihr sich ableitende Hydrazinnitrobenzolsulfonsäure, $C_6H_5 \cdot N_2H_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3H$, gemacht, welche von E. Raab untersucht wurden. Bei Fortsetzung dieser als Dissertation ¹⁾ gedruckten Arbeit sind auch die Triazoverbindungen dargestellt, über welche ich hier noch nachträglich berichten will.

Triazonitrobenzolsulfonsaures Kalium, $C_6H_5 \cdot N_3 \cdot NO_2 \cdot SO_3K$. — In eine kalt gehaltene concentrirte Lösung von Kaliumnitrit wird in kleinen Portionen fein gepulverte Hydrazinnitrobenzolsulfonsäure eingetragen. Unter schwacher Gasentwicklung verwandelt sich das weisse Pulver in einen gelben Niederschlag, der abfiltrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

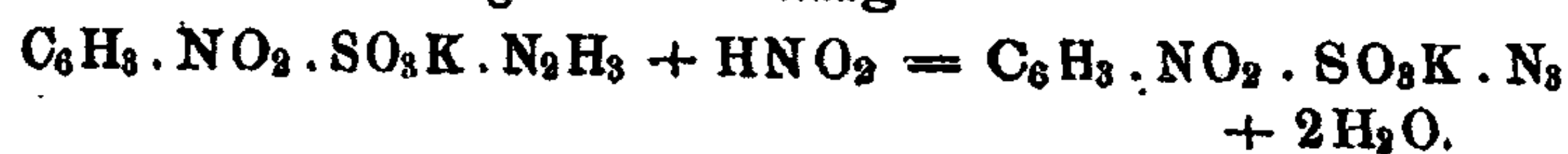
¹⁾ Greifswald, 12. Mai 1886.

Schöne glänzende, hellbraune Blättchen, die beim Erhitzen auf 130° lebhaft verpuffen und in heissem Wasser leicht ohne Zersetzung löslich sind. Mit Eisenchlorid entwickeln sie nicht Stickgas, Fehling'sche Lösung reduciren sie nicht und die Liebermann'sche Reaction zeigt keinen Nitrosokörper an. In überschüssiger Kalilauge lösen sie sich mit intensiv rother Farbe und beim Kochen tritt Gasentwicklung ein; dasselbe bewirken Zinnchlorür und Schwefelammonium schon in der Kälte. — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht ein sehr unbeständiger Körper, der schon in der Kälte mit Eisenchlorid Stickgas entwickelt und Fehling'sche Lösung reducirt; beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung werden grosse Mengen Stickgas frei und die reducirenden Eigenschaften gehen verloren.

Das triazobenzolsulfonsaure Kalium verändert sich leicht. Schon beim Verweilen im Exsiccator tritt Farbenwechsel ein und beim Erwärmen färbt es sich schon unter 100° dunkel.

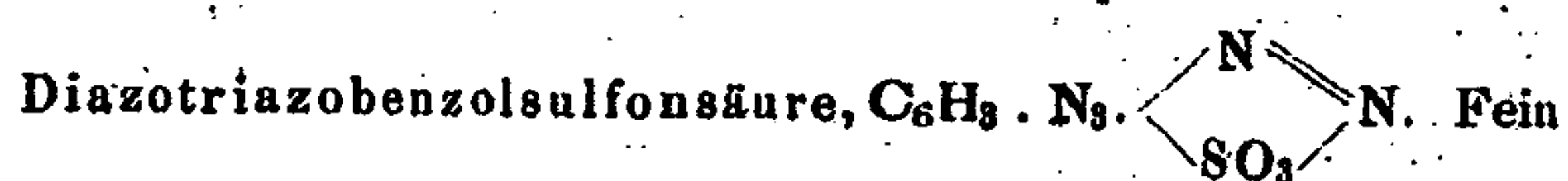
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	25.5	26.6	26.2 pCt.
H	1.1	2.1	2.9 „
N	19.8	19.4	— „
S	11.3	11.7	11.6 „

Der leichten Zersetzlichkeit ist es zuzuschreiben, dass keine bessere Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung stattfindet. — Das Auftreten dieser Triazoverbindung beruht vielleicht auf der vorangehenden Bildung einer Nitrosoverbindung oder es wirkt auch die salpetrige Säure direct ein nach folgender Gleichung:



Das triazonitrobenzolsulfonsaure Kalium ist nicht sehr concentrirten Säuren gegenüber beständig. Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure tritt unbedeutende Stickgasentwicklung ein und nach dem Verdampfen der Salzsäure besteht der Rückstand fast vollständig aus dem unveränderten Kaliumsalz. — Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist, bewirkt dagegen bei anhaltendem Erhitzen starkes Aufschäumen und es scheidet sich ein Niederschlag ab, der dem Aussehen nach aus reiner Nitranilinsulfonsäure besteht, was durch die Analyse bestätigt wurde.

	Berechnet	Gefunden
S	14.7	14.7 pCt.



gepulverte salzsaure Hydrazinamidobenzolsulfonsäure wird in Alkohol suspendirt und salpetrige Säure in lebhaftem Strom eingeleitet. Die

aufangs weisse Masse färbt sich orangeroth, worauf sie abfiltrirt und zwischen Papier und über Schwefelsäure getrocknet wird. Sie ist in hohem Grade explosiv: eine geringe Menge auf dem Platinblech der Flamme genähert verpufft mit starkem Knall; dasselbe geschieht durch den Schlag mit dem Hammer. Beim Liegen an der Luft färbt sie sich rasch dunkelblau. Mit Wasser erwärmt zersetzt sie sich unter starker Gasentwicklung, von Alkohol wird sie aber selbst beim Sieden unter einem Ueberdruck von 400 mm Quecksilber nicht verändert. Sie reducirt nicht Fehling'sche Lösung und giebt mit Phenol und Schwefelsäure keine Reaction.

Diese Eigenschaften lassen die Verbindung als einen Diazokörper erkennen, was auch durch das Freiwerden von 2 Atomen Stickstoff beim Kochen mit Wasser bestätigt wurde.

	Berechnet	Gefunden
2N	12.4	12.1 pCt.
S	14.2	14.1 »

Diese Diazoverbindung giebt mit Zinnchlorür eine Hydrazinverbindung, die jedoch wegen ihrer grossen Zersetzlichkeit nicht genau untersucht werden konnte. In kalt gehaltener Zinnchlorürlösung löste sich die Diazoverbindung langsam unter Gasentwicklung auf und die entzinnte Lösung hinterliess nach dem Eindampfen eine in Wasser sehr leicht lösliche, blättrig krystallinische Masse, die mit Eisenchlorid und Fehling'scher Lösung die Reactionen der Hydrazinverbindungen gab. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wurde sie durch Alkohol als flockiger Niederschlag gefällt, der sich aber schon beim Abpressen zwischen Papier dunkel färbte und in eine schmierige Masse verwandelte.

Eine interessante Bildung der Triazoverbindungen ist von Griess¹⁾ bei Einwirkung der Diazoverbindungen auf Hydrazine entdeckt. Auch Fischer²⁾ beobachtete dieselbe und Griess³⁾ hat später diese Reaction benutzt, um mehrere Triazoverbindungen darzustellen. Besonders bemerkenswerth dabei ist, dass dieselben Producte entstehen, einerlei ob man die Diazoverbindung des einen mit der Hydrazinverbindung des andern Körpers, oder die Diazoverbindung dieses mit der Hydrazinverbindung jenes Körpers zusammenbringt. So lieferte salpetersaures Diazobenzol mit Hydrazinbenzoëssäure: Triazobenzol, Triazobenzoëssäure, Anilin und Amidobenzoëssäure, dieselben Verbindungen resultirten aber auch bei Einwirkung von salpetersaurer Diazobenzoëssäure auf Phenylhydrazin.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1659.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 94.

³⁾ Diese Berichte XX, 1528.

Von M. Neumann ist diese Reaction zur Darstellung mehrerer Triazoverbindungen angewandt. Ich theile hier nur die Resultate seiner Untersuchung mit, da die ausführliche Beschreibung mit den analytischen Belägen erst später gegeben werden kann.

1. *m*-Triazobenzolsulfonsäure, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{N}_3 \end{smallmatrix}$. Es ist dieselbe Verbindung, welche Jaworowicz bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure erhielt. Aequivalente Mengen *m*-Diazobenzolsulfonsäure und *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure wurden mit wenig Wasser angerührt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bald trat Lösung unter geringer Wärmeentwicklung ein und die roth gefärbte Flüssigkeit setzte feine Nadeln der *m*-Amidobenzolsulfonsäure ab. Das Verfahren zur Abscheidung der Triazobenzolsulfonsäure war dasselbe, welches auch bei den später zu beschreibenden Triazoverbindungen angewandt wurde: Die von der *m*-Amidobenzolsulfonsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde in flachen Glasschalen in gelinder Wärme zur Trockne gebracht, der Rückstand in wenig Alkohol aufgenommen, welcher noch wenig Amidobenzolsulfonsäure angelöst liess, dann der alkoholische Auszug fast vollständig wieder verdunstet und der extractartige Rückstand mit Aether behandelt. Der Aether nahm die Triazobenzolsulfonsäure auf und liess braune, harzige, nicht weiter untersuchte Zersetzungsproducte zurück. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde die noch gelblich gefärbte Triazobenzolsulfonsäure mit Baryumcarbonat neutralisirt und das Baryumsalz durch Umkrystallisiren gereinigt.

Das Baryumsalz, $[C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{N}_3 \end{smallmatrix}]_2 Ba$, krystallisirt in feinen weissen Nadeln, die bei 130° verpuffen.

Die freie Säure ist zerfliesslich und krystallisirt über Schwefelsäure in weissen Nadeln. Mit Wasser kann sie ohne Zersetzung gekocht werden, mit Salzsäure erhitzt entwickelt sie Stickgas. Von Zink wird sie in essigsaurer Lösung in *m*-Amidobenzolsulfonsäure verwandelt.

2. *p*-Triazo-*o*-toluolsulfonsäure, $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{SO_3H} \cdot \overset{4}{N_3}$. Es wurde die sehr fein gepulverte Hydrazinverbindung ¹⁾ in die stark verdünnte Lösung der Diazoverbindung eingetragen und dann 24 Stunden stehen gelassen. Es schied sich *p*-Toluidin-*o*-sulfonsäure ab und aus

¹⁾ Die Hydrazinverbindung der *p*-Toluidin-*o*-sulfonsäure ist von Pasche [Dissertation; Greifswald, 5. Juli 1887] auf bekannte Weise aus der Diazoverbindung mit Zinnchlorür dargestellt. Sie krystallisirt in feinen weissen, glänzenden rhombischen Blättchen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind und ein in Wasser leicht lösliches, in Blättchen krystallisirendes Baryumsalz liefern.

dem Filtrat wurde wie angegeben die Triazoverbindung gewonnen. Sie krystallisirt in weissen zerfliesslichen Nadeln und bildet ein



das in weissen Nadeln krystallisirt.

3. Die *o*-Triazo-*p*-toluolsulfonsäure bildet sich erst nach achttägigem Stehen der Diazoverbindung mit der Hydrazinsäure und gleicht in ihren Eigenschaften der vorigen Verbindung.

4. Einwirkung der *m*-Diazobenzolsulfonsäure auf Hydrazindibrombenzolsulfonsäure. Als Ausgangsmaterial für die Hydrazinsäure diente die Dibromamidobenzolsulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{Br} \cdot \text{Br}_2$, welche beim Eintragen von 2 Molekülen Brom in eine wässrige Lösung der *m*-Amidobenzolsulfonsäure entsteht. Es sind früher¹⁾ schon zahlreiche Versuche angestellt, um diese Säure zu diazotiren, jedoch immer mit schlechtem Resultat.

Man erhält die Diazoverbindung, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{N} \end{array} \text{N}$, fast in

berechneter Menge, wenn man zur Lösung des dibromamidobenzolsulfonsauren Natriums Natriumnitrit, und dann unter guter Abkühlung Salzsäure setzt. Statt des Natriumnitrits darf nicht Kaliumnitrit genommen werden, weil sich dann sogleich schwer lösliches dibromamidobenzolsulfonsaures Kalium abscheidet. Die Diazoverbindung scheidet sich in goldgelben, glänzenden kleinen Krystallen ab, löst sich kaum in kaltem Wasser, unter Stickgasentwicklung in kochendem Wasser und verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech heftig.

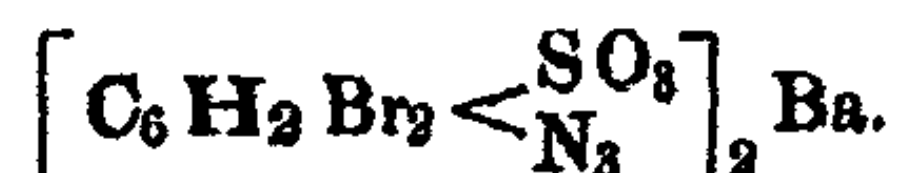
Die Hydrazinverbindung, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{N}_2\text{H}_3 \end{array}$, fällt sofort beim Eintragen der Diazoverbindung in eine gekühlte salzsaure Zinnchlorürlösung nieder. Zur Entfernung des Zinns wird sie nach dem Abpressen in Soda gelöst und mit Salzsäure wieder gefällt. In Wasser ist sie selbst in der Wärme schwer löslich, mit Eisenchlorid, Fehling'scher Lösung und Silbernitrat giebt sie die Hydrazinreactionen.

Aequivalente Mengen dieser Hydrazinverbindung und *m*-Diazobenzolsulfonsäure wurden mit Wasser übergossen. Nach vier Tagen hatte sich schwer lösliche Dibromamidobenzolsulfonsäure abgesetzt und das eingedampfte Filtrat schied auf Zusatz von Alkohol die *m*-Amidobenzolsulfonsäure ab. Die mit Aether von harzigen Producten befreite Lösung gab beim Neutralisiren mit Baryumcarbonat

¹⁾ Bernthsen, Ann. 177, 86. — Reincke, Ann. 186, 288. — Knuth, Ann. 186, 303. — Langfurth, Ann. 191, 184. — Bässmann, Ann. 191, 229.

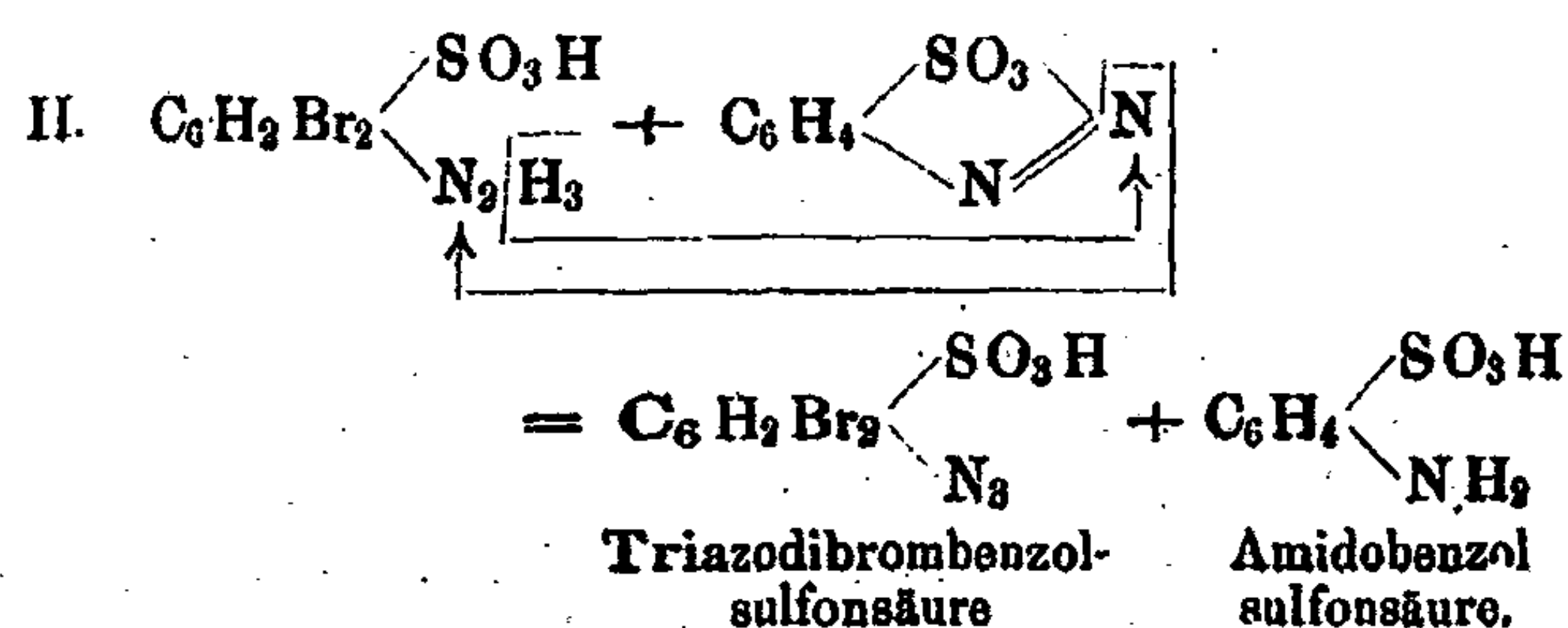
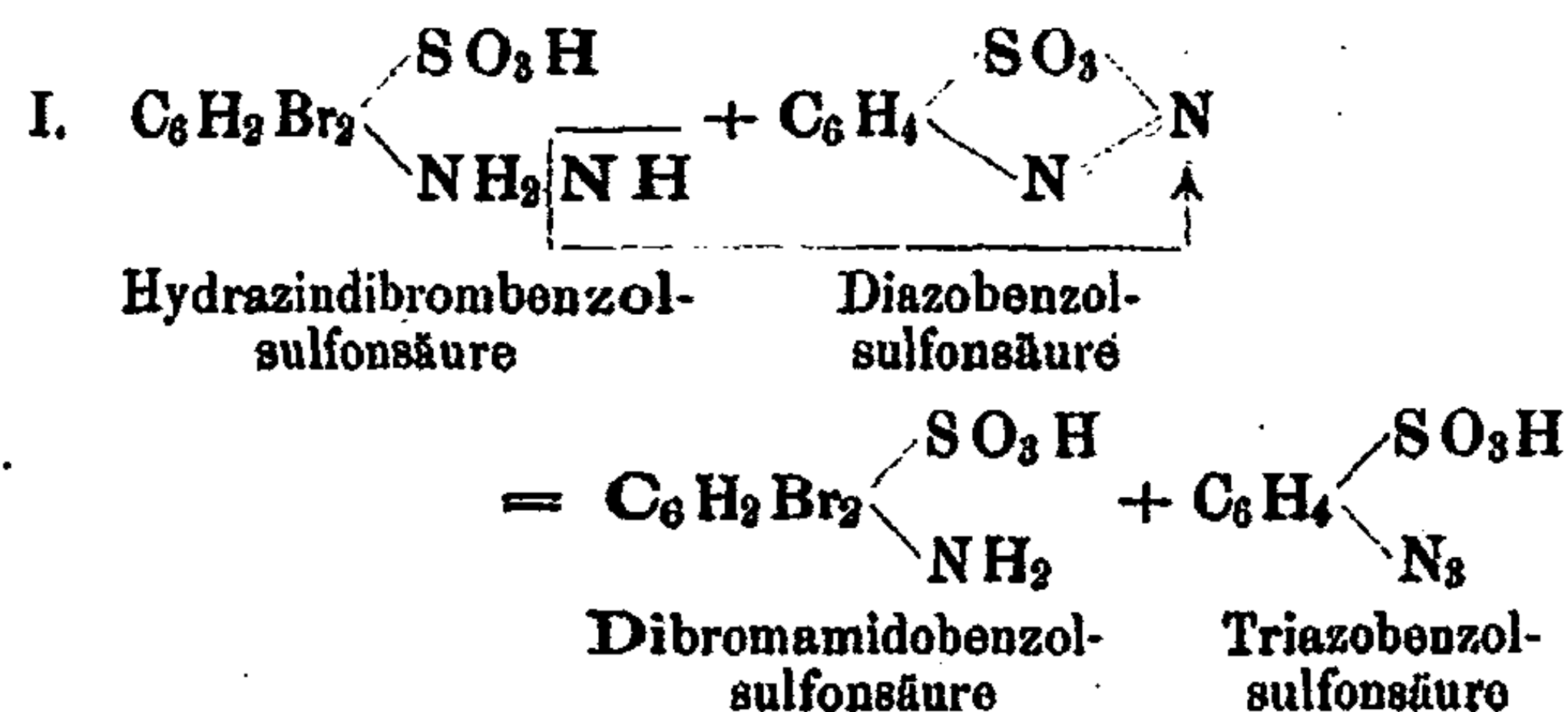
sogleich Krystalle von triazodibrombenzolsulfonsaurem Baryum und die davon getrennte Mutterlauge lieferte beim Eindampfen Krystalle des triazobenzolsulfonsauren Baryums. Alle diese Verbindungen wurden gereinigt und analysirt. — Bisher unbekannt war

Triazodibrombenzolsulfonsaures Baryum,



Es krystallisirt in schönen, glänzenden, blassrothen, breiten Blättchen, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, verpufft heftig auf dem Platinblech und entwickelt mit concentrirter Salzsäure Stickgas. — Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Triazodibrombenzolsulfonsäure krystallisirt leicht beim Verdunsten ihrer Lösung im Exsiccator in kleinen Nadeln.

5. Einwirkung der Diazodibrombenzolsulfonsäure auf *m*-Hydrazinbenzolsulfonsäure. Es wurde genau wie unter 4 beschrieben ist verfahren und die Resultate waren absolut dieselben. — Diese beiden letzten Versuche lassen keinen Zweifel, dass zwischen den Diazoverbindungen und Hydrazinverbindungen die Umsetzungen immer nach den folgenden beiden Gleichungen erfolgen:



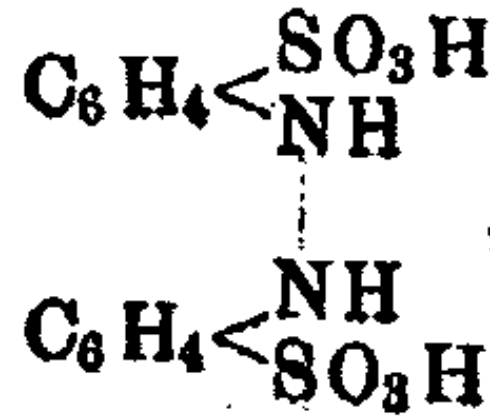
Nach Gleichung I giebt die Hydrazinverbindung NH an die Diazoverbindung ab, diese dadurch in eine Triazoverbindung verwandelnd, während sie selbst zu einer Amidoverbindung wird. Nach Gleichung II tauscht die Hydrazinverbindung 3 Atome Wasserstoff gegen Stickstoff der Diazoverbindung aus, letztere dadurch in eine

Amidoverbindung überführend, während sie selbst in eine Triazoverbindung übergeht. — Dass nach diesen Gleichungen gleiche

Producte entstehen müssen, wenn — wie in 5 — $C_6H_5Br_2 \begin{matrix} SO_3 \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \end{matrix}$

und $C_6H_4 \begin{matrix} SO_3H \\ \diagdown \\ N_2H_3 \\ \diagup \end{matrix}$ in Reaction treten, ist klar.

6. Die *m*-Hydrazobenzoldisulfonsäure,



liefert eine Diazoverbindung, die in mehreren Beziehungen sich abweichend von den bekannten Diazoverbindungen verhält und deren Structur noch immer in Frage steht, trotz mehrerer Untersuchungen¹⁾, die unternommen wurden, um zu einer befriedigenden Antwort zu gelangen. Die erweiterten Kenntnisse über die Hydrazin- und Triazoverbindungen konnten in ihrer Anwendung auf die fragliche Diazoverbindung vielleicht den gewünschten Aufschluss geben und in dieser Absicht hat M. Neumann auch die Hydrazobenzoldisulfonsäure in den Bereich seiner Arbeit gezogen.

Die Darstellung der schon bekannten Verbindungen wurde durch Anwendung verbesserter Methoden sehr vereinfacht, dieselben sollen deshalb hier kurz angeführt werden.

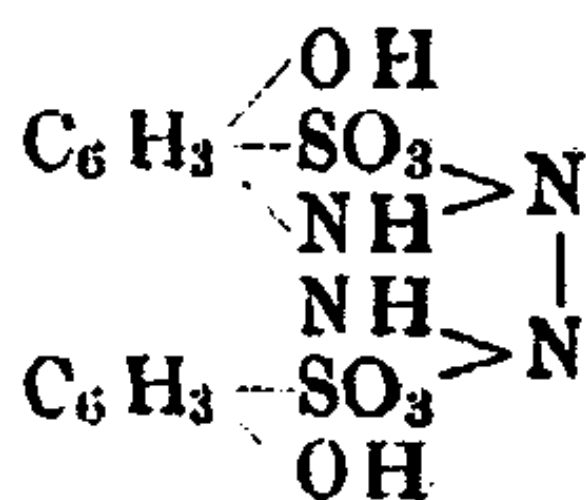
Darstellung der Hydrazobenzoldisulfonsäure. Die *m*-Nitrobenzolsulfonsäure wird mit Natronlauge und Zinkstaub in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die gelb werdende Flüssigkeit wieder farblos ist, wodurch die Umwandlung der zuerst entstandenen Azoverbindung in die Hydrazoverbindung angezeigt wird. Die schnell filtrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure übersättigt, nach 24 Stunden der Niederschlag gesammelt, in Soda-lösung aufgenommen und mit Salzsäure aus der filtrirten Flüssigkeit die Hydrazobenzoldisulfonsäure wieder gefällt.

Darstellung der Diazoverbindung. Zur concentrirten Lösung des Natriumsalzes der Hydrazobenzoldisulfonsäure wird die berechnete Menge Natriumnitrit gesetzt und, nachdem Eisstücke eingetragen sind, langsam unter Umrühren Salzsäure zugefügt, bis die anfänglich tief braune Farbe verschwunden ist. Es scheidet sich die Diazoverbindung sogleich in feinen, gelblichweissen Nadeln ab.

¹⁾ Brunnemann, Ann. 202, 348. — Balentine, Ann. 202, 351. — Hoth, diese Berichte XVIII, 2195.

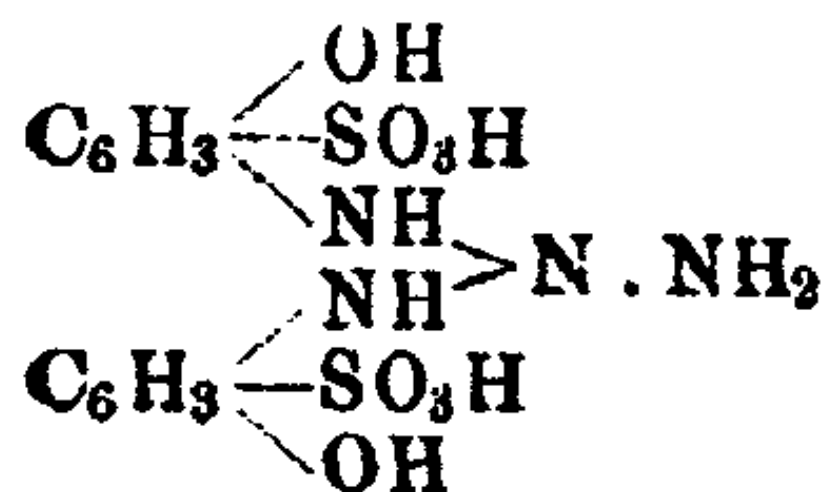
Darstellung der Hydrazinverbindung. Unter sehr guter Kühlung wird die Diazoverbindung langsam in eine saure Zinnchlorür-lösung eingetragen. Es findet fast keine Gasentwicklung statt und ist nicht zu viel Zinnchlorür genommen, so erstarrt die Flüssigkeit durch Abscheidung der Hydrazinverbindung. Die abgeschiedenen Krystalle sind fast unlöslich in Wasser und Alkohol, lösen sich aber klar in heisser Sodalösung auf, obgleich sie viel Zinn enthalten; dasselbe scheidet sich nur langsam aus, und aus der filtrirten Lösung fällt Salzsäure die Hydrazinsäure, die noch durch wiederholtes Auskochen mit Wasser von Chlornatrium befreit wird.

Für die Diazoverbindung hat Balentine die Formel:



gegeben, die auch nach den jetzt ausgeführten Versuchen durch keine bessere ersetzt werden kann. Nach demselben¹⁾ weicht das Verhalten dieser Diazoverbindung gegen Alkohol so wesentlich von dem der übrigen ab, dass der Versuch nochmals wiederholt wurde. Das Erhitzen fand unter dem Ueberdruck einer 400 mm hohen Quecksilbersäule statt, dabei trat, abweichend von den Angaben Balentine's, deutlich der Geruch nach Aldehyd auf, und es schied sich schon beim Kochen ein Zersetzungsproduct ab, das unter dem Mikroskop aus hellgelben, tafelförmigen Blättchen bestand. Leider war es in allen neutralen Lösungsmitteln ganz unlöslich, nur Natronlauge nahm es unter Zersetzung mit tiefrother Farbe auf, Säuren brachten aber keinen Niederschlag in der Lösung hervor. Die Analysen der aus Weingeist abgeschiedenen Verbindung variirten so sehr unter einander, dass eine Formel nicht abgeleitet werden konnte.

Die Hydrazinverbindung:

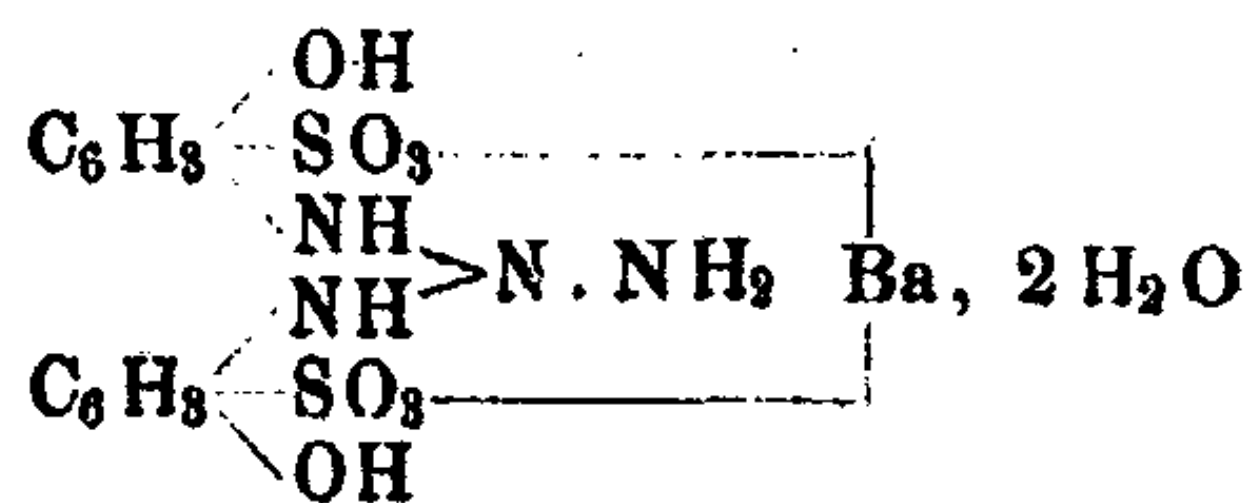


ist ein hartes, gelbliches Pulver, das unter dem Mikroskop schöne glänzende, dem rhombischen System angehörige Zwillingskrystalle erkennen lässt; am Lichte färbt sie sich braun. Sie ist in Alkalien, aber nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 202, 357.

löslich. Beim Erhitzen verpufft sie lebhaft, mit Eisenchlorid entwickelt sie Stickgas, und Fehling'sche Lösung reducirt sie schon in der Kälte.

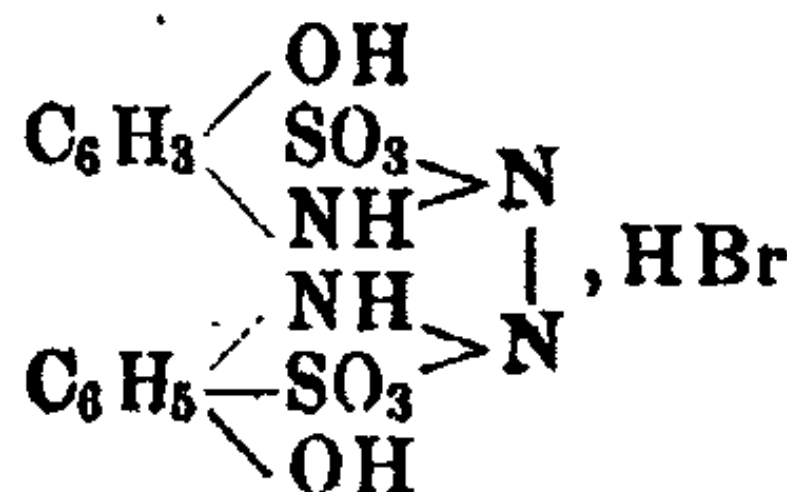
Das Baryumsalz:



ist sehr leicht löslich in Wasser und wird daraus durch Alkohol in seideglänzenden, gelblichen Nadeln gefällt.

Zahlreiche Analysen der Hydrazinsäure führen zu keiner anderen als der aufgestellten Formel, wodurch die Formel der Diazoverbindung eine Bestätigung erhält.

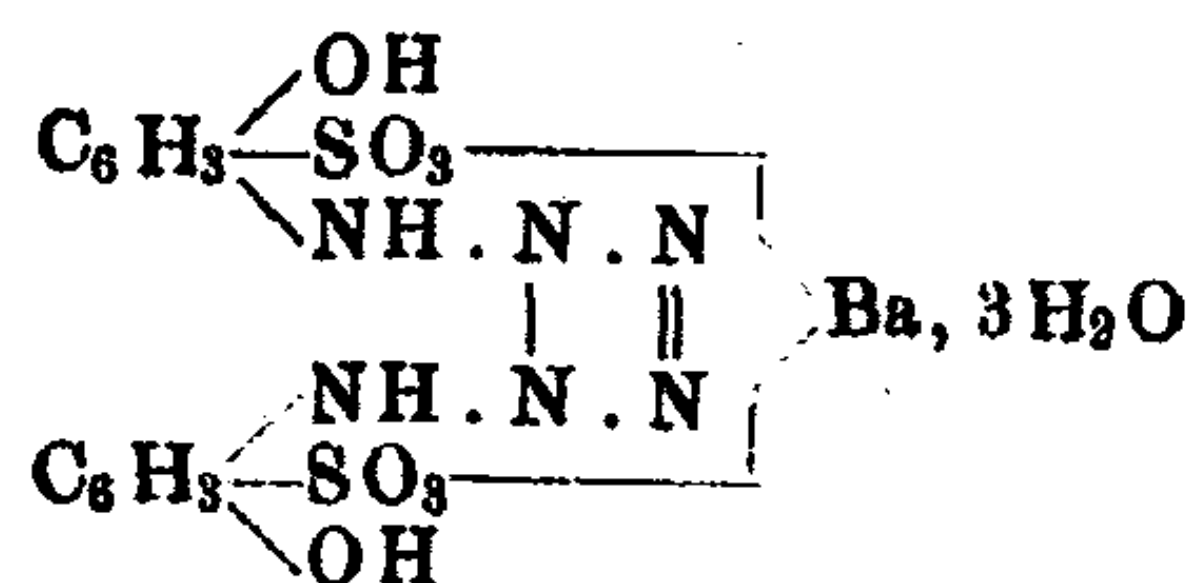
Die Hydrazinsäure löst sich beim Uebergiessen mit kaltem Bromwasser bald auf und nach kurzer Zeit scheiden sich glänzende gelbe Blättchen aus, die, um Zersetzung zu vermeiden, sogleich abgepresst und mit Alkohol gewaschen werden müssen. Sie haben die Zusammensetzung:



und werden von Wasser unter Abscheidung der Diazoverbindung zersetzt.

7. Einwirkung der Hydrazinverbindung auf die Diazoverbindung. Aequivalente Gewichtsmengen der beiden unter 6 beschriebenen Verbindungen wurden mit viel Wasser übergossen. Es trat sogleich Gasentwicklung ein und nach 24 Stunden war die Flüssigkeit tief roth gefärbt. Nach mehreren Tagen zeigte sie nicht mehr die Reaction der Diazoverbindungen, während noch unveränderte Hydrazinverbindung am Boden lag. Um letztere auch umzusetzen, wurde noch mehr der Diazoverbindung eingetragen und bald begann die Ausscheidung einer ziemlich schwer löslichen Säure, die von der noch beigemengten Hydrazinsäure durch Auskochen mit Wasser getrennt werden konnte. Wäre die Umsetzung normal verlaufen, so hätte diese Säure die Hydrazophenoldisulfonsäure sein müssen, sie war jedoch Hydrazobenzoldisulfonsäure. Die Flüssigkeit, aus welcher sie sich abgeschieden hatte, wurde, wie unter 1 beschrieben, verarbeitet und aus der ätherischen Lösung

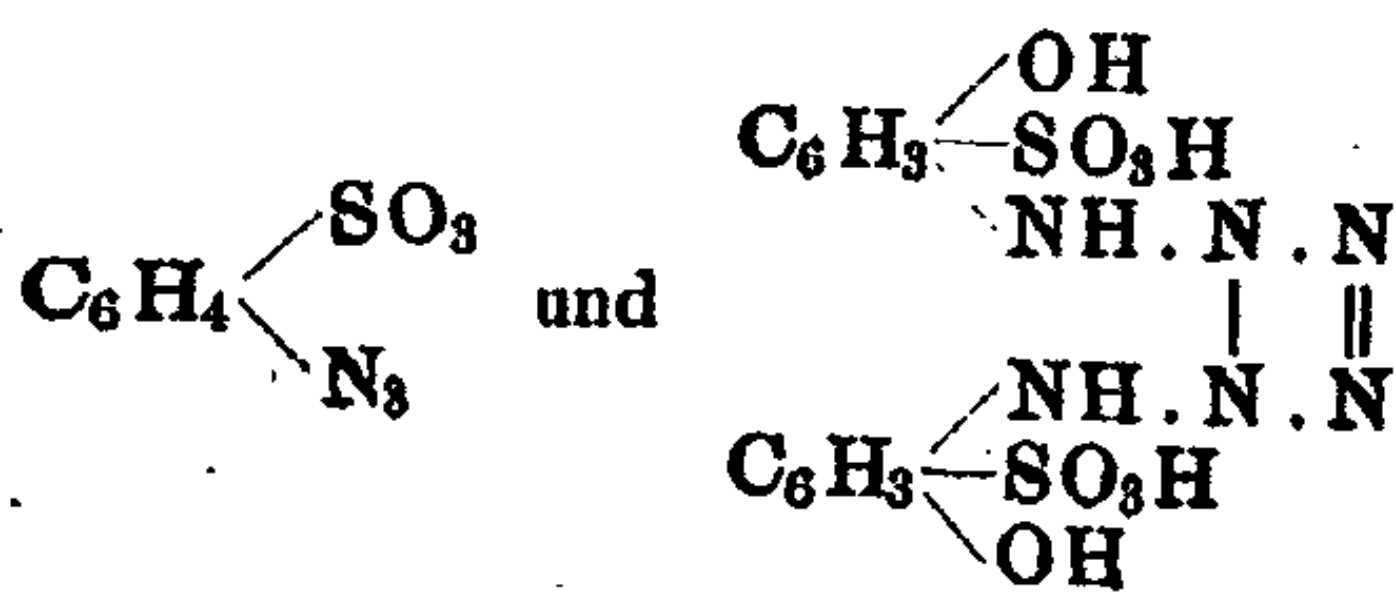
das Baryumsalz der Triazosäure, welchem die Formel



zukommt, dargestellt. Es krystallisirt in gelblich gefärbten Tüfelchen und verpufft lebhaft beim Erhitzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich langsam unter Stickgasentwicklung, viel schneller in höherer Temperatur. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt nur einige Procente der berechneten Menge.

Die aus dem Baryumsalz mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure krystallisirt nicht, sondern entwickelt fortwährend unter Aufschäumen Stickgas.

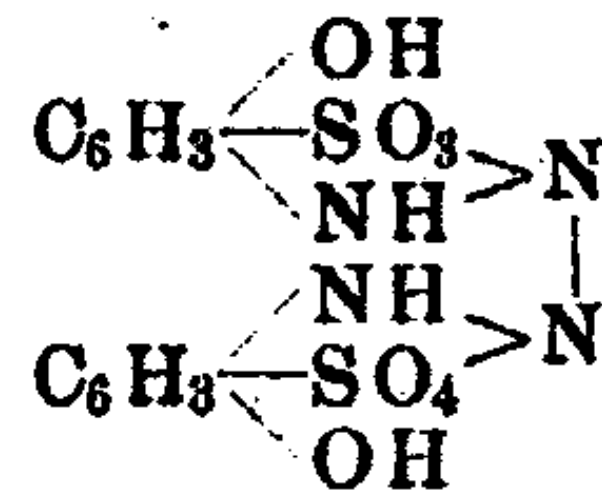
8. Einwirkung der *m*-Hydrazinbenzolsulfosäure auf die Diazohydrazophenoldisulfosäure. Aequivalente Mengen der *m*-Hydrazinbenzolsulfosäure und der aus der Hydrazobenzoldisulfosäure dargestellten Diazoverbindung wurden mit durch Eisstückchen gekühltem Wasser zusammengebracht. Nach einiger Zeit war unter starkem Aufschäumen eine roth gefärbte Lösung entstanden, aus der sich nach einigen Stunden Krystalle der Hydrazobenzoldisulfosäure abschieden. Die abgegossene Flüssigkeit wurde in Glasschalen in gelinder Wärme verdunstet und dann mit Alkohol versetzt, worauf Krystalle von *m*-Amidobenzolsulfosäure niederfielen. In dem Filtrat mussten die Triazoverbindungen



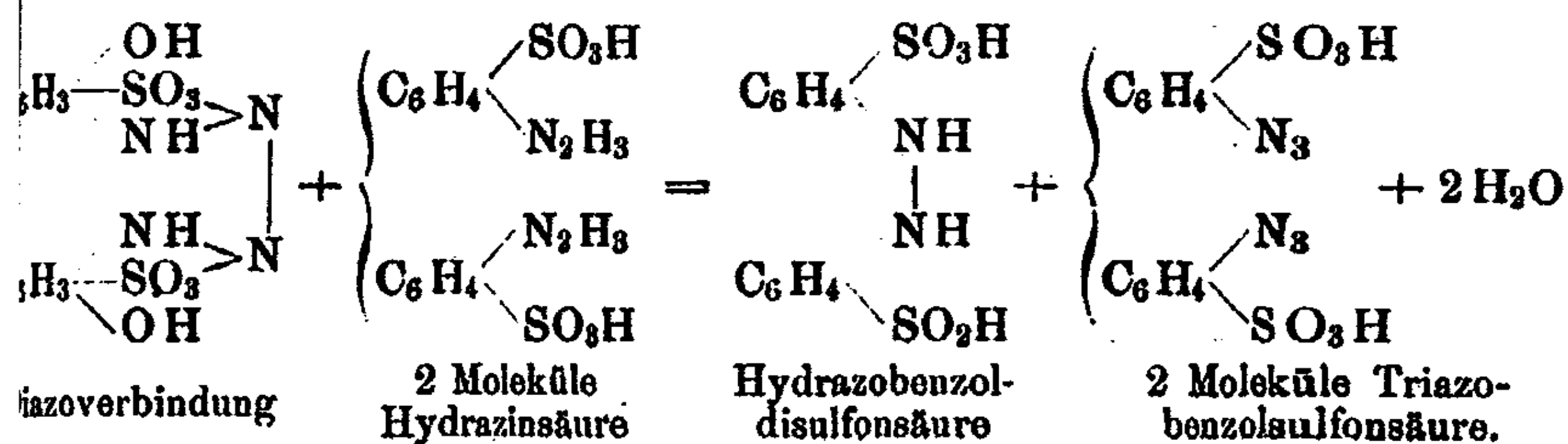
sein, zu deren Gewinnung erst mit Aether ein braunes harziges Zeretzungsproduct gefällt und dann nach Entfernung des Aethers mit Baryumcarbonat neutralisirt wurde. Die concentrirte Lösung setzte Krystalle der Baryumsalze beider Säuren ab, die nach dem Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle nur noch schwach gelblich waren, deren Lösung beim Abdampfen sich aber wieder bräunte. An eine Trennung beider Salze durch Krystallisation, da ausserdem ihre Löslichkeit dieselbe war, konnte nicht gedacht werden, es wurde deshalb eine Analyse des Salzgemenges ausgeführt, welche auch auf ein solches Gemenge passende Zahlen lieferte.

Das aus den Baryumsalzen mit Schwefelsäure abgeschiedene Säuregemenge entwickelte beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure Stickgas und hinterliess eine zähe ölige Masse. — Durch Reduction der frisch bereiteten Lösung der Säuren mit Zinkstaub und Essigsäure hätten Hydrazobenzoldisulfonsäure und Amidobenzolsulfonsäure entstehen müssen, es gelang aber nur die letztere rein zu erhalten.

Unter 7 und 8 ist erwähnt, dass aus der Diazoverbindung



nicht, wie zu erwarten war, Hydrazophenoldisulfonsäure, sondern Hydrazobenzoldisulfonsäure entstand. Diese Erscheinung lässt sich durch folgende Gleichung erklären:



Von der Hydrazinsäure giebt jedes Molekül die 3 Atome Wasserstoff der Gruppe N_2H_3 her und nimmt dafür aus der Diazoverbindung Stickstoff auf, welcher Austausch die Bildung der 2 Moleküle Triazobenzolsulfonsäure veranlasst. Die 6 Atome Wasserstoff bilden mit den beiden Hydroxylgruppen der Diazoverbindung 2 Moleküle Wasser, verwandeln die beiden Radicale C_6H_3 in C_6H_4 und die beiden SO_3 in SO_3H , verwandeln also die Diazoverbindung, welche schon 2 Atome Stickstoff abgegeben hat, in die Hydrazobenzoldisulfonsäure.

Greifswald, den 10. December 1888.

631. A. Polls: Ueber aromatische Bleiverbindungen.

(Dritte Mittheilung.)

[Aus dem Laboratorium der chemischen Fachschule, Realschule zu Aachen.]
 (Eingegangen am 7. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bereits vor Jahresfrist hatte ich eine kleine Menge von reinem *p*-Bleitetratolyl gewonnen und dasselbe in meiner ersten Mittheilung¹⁾ kurz beschrieben. Nunmehr habe ich diesen Körper in grösserer Menge nebst einer Anzahl seiner Derivate dargestellt und genauer studirt, dieselben sollen nachstehend beschrieben werden.

p-Bleitetratolyl und Derivate desselben.

Unter Einhaltung der in meiner ersten Mittheilung gegebenen Verhältnisse resultirten aus 500 g 8 procentiger Bleinatriumlegierung, 200 g *p*-Bromtoluol und 60 g Toluol als Verdünnungsmittel unter Zusatz von 6 ccm Essigester nach 30 stündigem Erhitzen im Oelbade eine braune Flüssigkeit.

Aus dieser konnten nach mehrmaligem Umkrystallisiren des festen Rückstandes 62 g reines *p*-Bleitetratolyl und 50 g reines *p*-Ditolyl gewonnen werden. Trotz mehrfacher wiederholter Versuche wollte es nicht gelingen, die gewünschte Bleiverbindung in grösseren Krystallen zu erhalten; immer schossen nur kleine und sehr dünne Krystallnadeln an, über welche Hr. Prof. Arzruni, der dieselben zu untersuchen die Güte hatte, mir folgende Mittheilungen macht:

»Die [Krystalle des *p*-Bleitetratolyl haben das Ansehen von äusserst dünnen verfilzten Nadelchen, die nur approximative Messungen gestatten und deren Krystallsystem nicht einmal mit Sicherheit festzustellen ist. Die Messungen ergaben für die Zone der Längsausdehnung der Krystalle — die einzig messbare — Werthe, welche zwischen 89° 29' und 90° 23' schwanken, im Mittel aber 90° 2' liefern. Im polarisirtem Lichte bei gekreuzten Nicols beobachtet man ein Zusammenfallen der Auslöschungsrichtung mit derjenigen der Längsausdehnung der Krystalle. Im convergenten Lichte werden keine Axenausstritte wahrgenommen, so dass alle Eigenschaften nicht gegen die Zugehörigkeit der Krystalle zum tetragorralen System sprechen.«

Das Bleitetratolyl verhält sich concentrirter Chlorwasserstoffsäure gegenüber wie die correspondirende Phenylverbindung. Im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit mit Salzsäure auf 200° erhitzt tritt Abspaltung der Tolygruppen ein und es hinterbleibt Chlorblei und gechlortes Toluol. Auch die Einwirkung von Salpetersäure auf diese

¹⁾ Diese Berichte XX, 721.

Verbindung ist eine ganz analoge wie auf den Phenylkörper. Kalte concentrirte Salpetersäure bewirkt Zersetzung unter Schwärzung, während beim allmählichen Eintragen von Bleitetratolyl in kochende Salpetersäure Bleitolylnitrat, $\text{Pb} < \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7)_2 \\ (\text{NO}_3)_2 \end{matrix}$, und Nitrotoluol gebildet wird.

Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf Bleitetratolyl.

Bleiditolychlorid, $\text{Pb} < \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{matrix}$.

Behufs Darstellung dieser Substanz wurde auf die Oberfläche einer Lösung von Bleitetratolyl in Schwefelkohlenstoff ein Strom trocknen Chlors geleitet. Sofort beginnt die Ausscheidung eines weissen Niederschlages, wobei sich die Flüssigkeit stark erwärmt. Der mit Aether gewaschene Körper zeigte nach dem Trocknen die Zusammensetzung des Chlorids, entsprechend der oben angeführten Formel.

0.1482 g Substanz gaben 0.09329 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.42	15.54 pCt.

Das Bleiditolychlorid ist ein weisses in Aether und Alkohol unlösliches Pulver, welches sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol in geringer Menge löst. Alkoholisches Silbernitrat scheidet aus der Verbindung Chlorsilber aus und Bleiditolylnitrat geht in Lösung.

Auf diese Weise wurde die Chlorbestimmung der in Rede stehenden Substanz gemacht, welche sich auch mit Vortheil bei dem gleich zu erwähnenden Bromid und Jodid anwenden liess. Der Körper erleidet bereits vor dem Schmelzen Zersetzung.

Bleiditolybromid, $\text{Pb} < \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7)_2 \\ \text{Br}_2 \end{matrix}$.

Giebt man zu einer Lösung von Bleitetratolyl in Schwefelkohlenstoff vorsichtig eine eben solche Bromlösung, so scheidet sich sofort das Bromid aus, während *p*-Bromtoluol in Lösung geht.

Diesem mit Aether ausgewaschenen Niederschlag kommt nach Entstehung und Analyse die nachstehende Zusammensetzung zu:

0.1640 g Substanz gaben 0.1118 g Bromsilber.

	Ber. für $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Br}_2$	Gefunden
Br	29.136	29.01 pCt.

In Bezug auf Farbe und Löslichkeit gleicht das Bleiditolybromid dem entsprechenden Chlorid vollständig; auch zersetzt sich dasselbe bereits vor dem Schmelzen.

Bleiditolyljodid, $\text{Pb} \left\langle \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7) \\ \text{J}_2 \end{matrix} \right\rangle$.

Eine Schwefelkohlenstoff-Jodlösung wird durch eine Lösung von Bleitetratolyl in demselben Lösungsmittel entfärbt unter Ausscheidung eines schön gelben Pulvers, und in Lösung geht Jodtoluol. Der gewaschene und getrocknete gelbe Rückstand hat die Zusammensetzung des Jodids, wie sich aus der Analyse desselben ergibt.

0.2422 g Substanz gaben 0.1770 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	39.48	39.39 pCt.

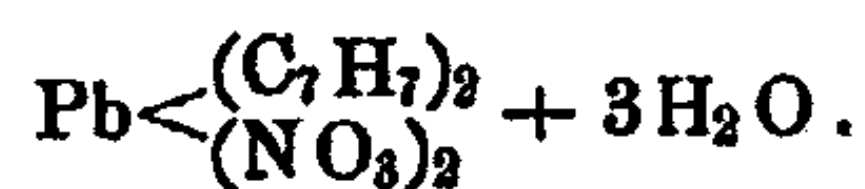
Das auf diese Weise bereitete Bleiditolyljodid ist von dunkelgelber Farbe, während das durch Fällung des Bleiditolylnitrates mit Jodkalium ganz bedeutend heller ist. Der Körper löst sich leichter als das Bromid und Chlorid in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Ebe der Schmelzpunkt des Körpers erreicht wird, zersetzt sich derselbe.

Bleiditolylnitrat, $\text{Pb} \left\langle \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7)_2 \\ (\text{NO}_3)_2 \end{matrix} \right\rangle + 3\text{H}_2\text{O}$.

Das Verhalten des Bleitetratolyls gegen Salpetersäure ist ganz dasselbe wie dasjenige des Bleitetraphenyls gegen diese Säure.

Fügt man ganz allmählich fein gepulvertes Bleitetratolyl in kleinen Mengen zu kochender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4, so tritt sofort Lösung der Substanz ein unter gleichzeitiger Bildung von Nitrotoluol. Operirt man in der Art, dass die Säure stets kochend erhalten bleibt, so färbt sich die Flüssigkeit nur ganz schwach gelb, während ein etwaiges Erkalten derselben die Entstehung brauner, harziger Producte in reichlicher Menge bedingt. Durch Concentration der Lösung tritt bald ein Punkt ein, bei welchem die Ausscheidung des Nitrates beginnt; lässt man dann die Flüssigkeit erkalten, so krystallisirt fast alles Bleiditolylnitrat aus, während das gleichzeitig auftretende *p*-Nitrotoluol in der Mutterlauge zurückbleibt. Das so resultirende Rohproduct wird mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen und mehrfach aus mit derselben Säure angesäuertem Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse der Substanz führt zu der Formel



0.1762 g Substanz gaben 0.1898 g Kohlensäure und 0.0526 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	29.64	30.20 pCt.
H	3.53	3.32 »

Das Bleiditolylnitrat stellt ein weisses, aus feinsten Nadelchen bestehendes Pulver dar, welches sich in vielem salpetersäurehaltigen Wasser löst und in Alkohol ebenfalls schwer löslich ist. Beim Erhitzen verpufft der Körper, ehe sein Schmelzpunkt erreicht wird.



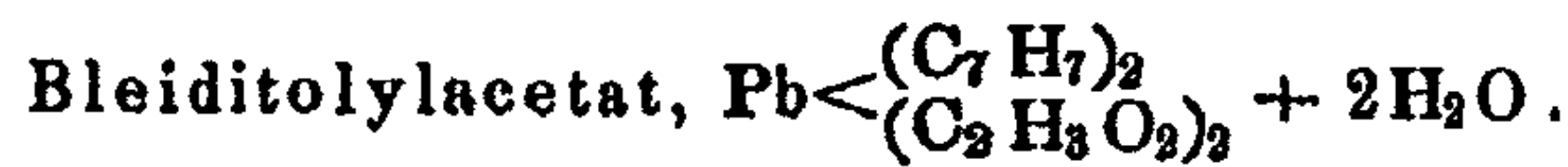
Wasser, besonders in der Siedehitze, zersetzt das Bleiditolylnitrat unter Bildung eines basischen Salzes von vorstehender Zusammensetzung. Leichter erhält man diese Substanz durch Fällung einer wässrigen mit Salpetersäure angesäuerten Lösung des normalen Nitrates durch Ammoniak.

Die Analyse des weissen Niederschlages führt zu der Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{NO}_3\text{OH}$.

0.1748 g Substanz gaben 0.2305 g Kohlensäure und 0.0461 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	35.89	35.98 pCt.
H	3.21	2.93 »

Das basische Bleiditolylnitrat ist ein weisses, nicht krystallinisches Pulver, welches nicht schmilzt und bei weiterem Erhitzen unter schwacher Verpuffung Zersetzung erleidet.



Trägt man in siedende Essigsäure Bleitetratolyl ein, so bildet sich unter Abspaltung von Toluol das essigsäure Bleidiphenyl, welches beim Verjagen der überschüssigen Essigsäure zurückbleibt. Den Rückstand krystallisirt man aus essigsäurehaltigem Wasser um, und erhält so das Acetat in Form von kleinen verfilzten Nadeln, denen obige Zusammensetzung der Analyse gemäss zukommt.

0.2409 g Substanz gaben 0.1666 g Kohlensäure und 0.0711 g Wasser.

0.1479 g Substanz verloren bei 120° 0.0094 g an Gewicht, entsprechend 6.32 pCt. Wasser, berechnet 6.60 pCt.

	Berechnet	Gefunden
C	39.78	39.44 pCt.
H	4.43	4.47 »

Dieser Körper, bestehend aus einem Aggregat kleiner weisser Nadelchen, ist schwerer löslich in essigsäurehaltigem Wasser als die correspondirende Phenylverbindung, auch bedarf sie grösserer Mengen Alkohol zur Lösung als jene.

Das wasserfreie Salz schmilzt ohne Zersetzung bei 183.5°.



Ameisensäure zersetzt das Bleitetratolyl gerade wie die Essigsäure. Das ameisensaure Salz hat nach der Analyse die obige Zusammensetzung.

0.1682 g Substanz gaben 0.2449 g Kohlensäure und 0.0570 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	40.09	39.68 pCt.
H	3.85	3.76 »

Das Bleiditolylformiat bildet schöne weisse Nadeln, welche sich den Lösungsmitteln gegenüber gerade wie das Acetat verhalten. Die Substanz schmilzt nicht, sie wird bei 233° unter Schwärzung total zersetzt.

Bleiditolychromat, $\text{Pb} < \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7)_2 \\ \text{CrO}_4 \end{matrix}$.

Das Bleiditolychromat entsteht direct als schön gelber Niederschlag, wenn man eine Lösung des Acetates mit Kaliumbichromat versetzt. Die Analyse des getrockneten Niederschlages gab mit obiger Formel übereinstimmende Resultate.

0.2620 g Substanz gaben 0.0401 g Chromoxyd.

	Berechnet	Gefunden
Cr	10.40	10.51 pCt.

Das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche gelbe Pulver gleicht dem Chromgelb des Handels.

Bleiditolylsulfid, $\text{Pb} < \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7)_2 \\ \text{S} \end{matrix}$.

Die Schwefelverbindung des Bleiditolyls wurde erhalten durch Hinzufügen von Schwefelwasserstoffwasser zu einer Lösung des Bleiditolylacetats als gelblich weisser Niederschlag. Derselbe wurde mit Schwefelwasserstoffwasser gehörig gewaschen und dann im Vacuum getrocknet. Der getrocknete Körper wurde dann wiederholt aus einem Gemenge von Alkohol und Benzol umkrystallisirt, aus welchem er in gelblichen Blättchen anschiesst.

0.1900 g Substanz gaben 0.2831 g Kohlensäure und 0.0542 g Wasser.

	Ber. für $\text{Pb} < \begin{matrix} (\text{C}_7\text{H}_7)_2 \\ \text{S} \end{matrix}$	Gefunden
C	40.83	40.64 pCt.
H	3.33	3.16 »

Das Bleiditolylsulfid stellt kleine, durchsichtige, hellgelbe Krystalle dar, welche beim Erhitzen auf 90° sich zu bräunen beginnen; bei 98° bilden dieselben eine schwarze geschmolzene Masse, welche bei höherem Erhitzen sich weiter zersetzt, unter Hinterlassung von reinem Schwefelblei. Unter den Zersetzungsproducten gelang es, *p*-Ditoly, welches in vorwiegender Menge entsteht, nachzuweisen. Die Substanz ist in Alkohol und Aether schwer löslich; sehr leicht hingegen in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform; am Lichte zersetzt sie sich.

Aachen, im December 1888.

682. M. Dennstedt: Ueberführung von Abkömmlingen
des Pyrrols in solche des Indols.

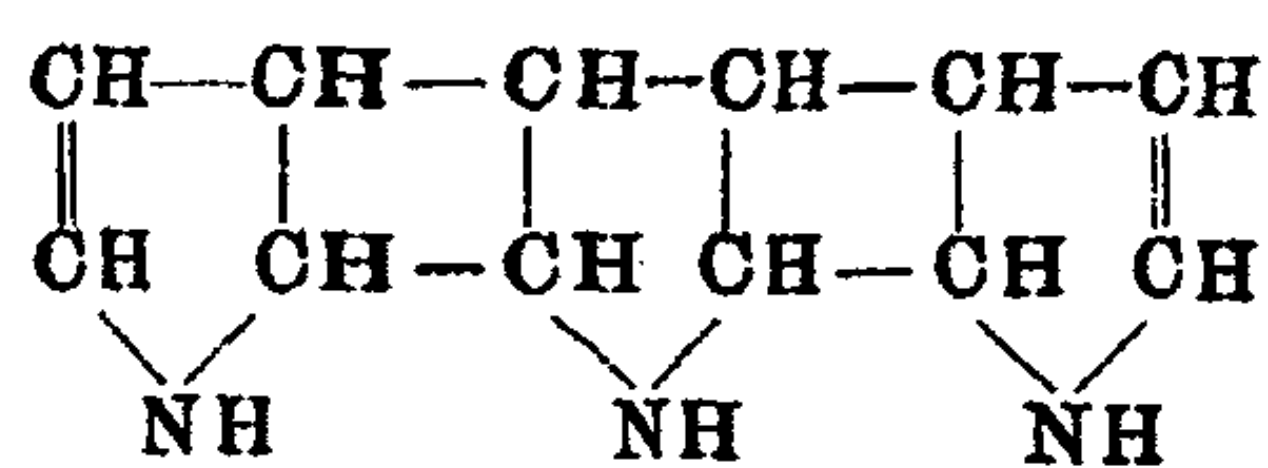
(Eingegangen am 14. December.)

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

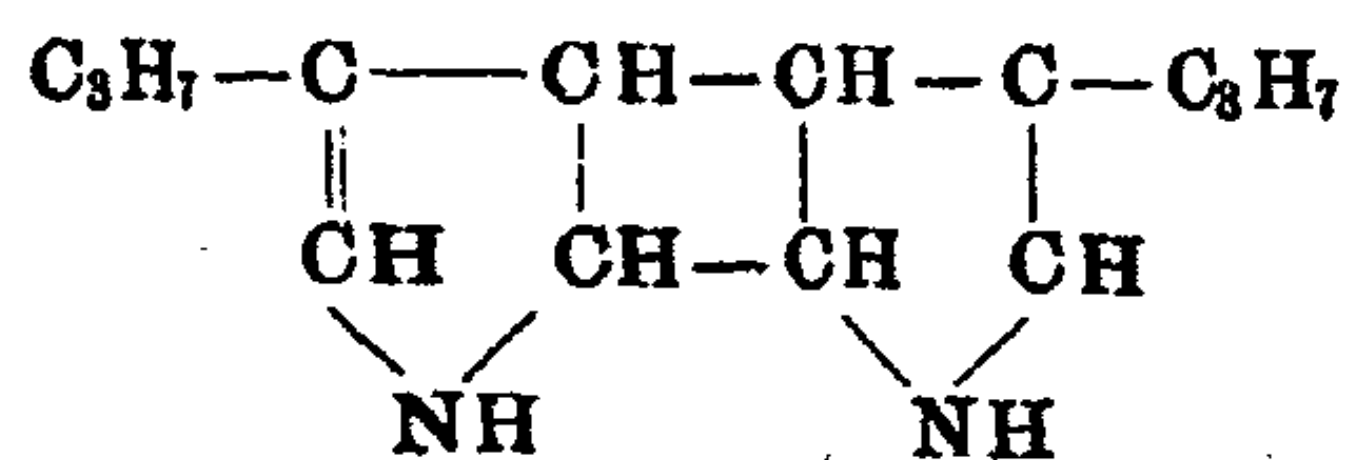
(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 10. December.)

In diesen Berichten (XX, 856 und XXI, 1478) habe ich in Gemeinschaft mit J. Zimmermann die merkwürdige Umwandlung beschrieben, die das Pyrrol und das synthetisch aus dem Pyrrol gewonnene Isopropylpyrrol erleiden, wenn man in die ätherische Lösung derselben trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Den bei diesem Verfahren sich abscheidenden salzsauren Salzen kommt die Zusammensetzung $(C_4H_5N)_3 \cdot HCl$ und $(C_7H_{11}N)_2 HCl$ zu. Eine Ansicht über die Constitution dieser Basen hatten wir seiner Zeit nicht geäußert, ich nehme aber jetzt im Hinblick auf die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche nicht mehr Anstand, dieselben als »Tripyrrol« beziehungsweise »Diisopropyldipyrrol« anzusprechen unter der Annahme, dass durch den Einfluss der Salzsäure die doppelten Bindungen des Pyrrols resp. eine doppelte Bindung des Isopropylpyrrols und zwar diejenigen zwischen den beiden nur mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatomen gelöst werden. Es scheint, dass die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Alkylgruppe die Lösung der doppelten Bindung erschwere.

Es kämen dem Tripyrrol und dem Diisopropyldipyrrol hiernach die folgenden Constitutionsformeln zu:



Tripyrrol.



Diisopropyldipyrrol.

Nach den Eigenschaften des Tripyrrols erscheint es jedoch nicht ausgeschlossen, dass nicht eine noch grössere Anzahl von Pyrrolmolekülen zu einem Atomcomplex zusammengetreten ist. Was die Constitution des Diisopropyldipyrrols anbetrifft, so habe ich die Isopropylgruppe als am β -Kohlenstoff hangend angenommen, möchte aber

hervorheben, dass mir diese Annahme wohl wahrscheinlich, aber nicht mit voller Sicherheit bewiesen erscheint.

Wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Diisopropyldipyrrols, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so trübt sich dieselbe allmählich und es scheidet sich schliesslich ein dunkel gefärbtes harzartiges Oel ab. Leitet man nunmehr einen lebhaften Wasserdampfstrom ein, so geht ein Anfangs noch dunkel, später aber heller gefärbtes Oel über, das nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrt. Die Substanz ist nur schwer mit Wasserdämpfen flüchtig, wird aber, je länger man die Destillation fortsetzt, um so reiner, so dass das Oel schliesslich schon im Kühler krystallinisch erstarrt, der grösste Theil wird jedenfalls erst beim Kochen gebildet.

Ebenso schwer, wie die Substanz mit Wasserdämpfen flüchtig ist, ebenso leicht geht sie mit Alkoholdämpfen über. Setzt man nämlich der Flüssigkeit Alkohol zu und destillirt im Wasserdampfstrom, so enthält der zuerst übergehende verdünnte Alkohol die überwiegende Menge der Substanz in Lösung. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann ich nicht angeben, sie mag aber mit der grossen Löslichkeit des Körpers in Alkohol in Zusammenhang stehen. Für die erste Destillation empfiehlt es sich aber, einen Alkoholzusatz zu vermeiden.

Nach Beendigung der Destillation werden die gesammten Destillate vereinigt und filtrirt, wobei man durch starkes Saugen mit der Luftpumpe die Krystalle möglichst von einem noch anhaftenden Oel befreit. Die weitere Reinigung wird durch die grosse Löslichkeit des Körpers in den üblichen Lösungsmitteln etwas erschwert, er zerfliesst mit Alkohol, Aceton, Aether, Eisessig, Chloroform u. s. w., bleibt auch nach allmählichem Verdunsten dieser Flüssigkeiten als Oel zurück, das erst nach einiger Zeit wieder zu schönen Krystallblättern erstarrt.

Am besten gelingt die Reinigung, wenn man die Krystalle in nicht zu wenig Alkohol löst, mit Thierkohle kocht, filtrirt und nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser versetzt, indem man dasselbe zunächst nur bis zur eben beginnenden Trübung hinzufügt, dann zu kleinen Mengen auf einem Uhrglase tropfenweise Wasser giebt, durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation bringt und dann zur Hauptmenge hinzufügt. Giebt man unvorsichtig Wasser hinzu, so fällt die Substanz ölig aus. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis man vollkommen weisse Krystallnadeln erhält. Ist die Substanz einmal rein, so kann sie auch aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, aus welchem sie sich nach längerem Stehen in dünnen, weissen, centimeterlangen Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 65°, er siedet bei 295—300° unter geringer Zersetzung, das übergegangene, gelblich gefärbte Oel erstarrt bald wieder zu einer schönen, blätterigen Krystallmasse. Seine Dämpfe röthen einen mit

Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn und ebenso wird ein solcher Spahn intensiv dunkelroth gefärbt, wenn man ihn erst mit der alkoholischen Lösung, dann mit concentrirter Salzsäure tränkt.

Aus den Analysen folgt für den Körper die Formel $C_{14}H_{19}N$ und hat er sich aus dem Diisopropyldipyrrol unter Ammoniakabspaltung gebildet, nach der Gleichung:



Das abgespaltene Ammoniak lässt sich in der sauren Flüssigkeit leicht nachweisen, während andere basische Nebenproducte nicht gefunden werden. Die Reaction ist eine verhältnissmässig glatte, aus 20 g des salzsauren Salzes wurden über 8 g des Rohproductes gewonnen, was ungefähr 50 pCt. der theoretischen Menge entspricht, eine Ausbeute, die um so mehr Befriedigung erregt, wenn man durch längeres Arbeiten in der Pyrrolreihe an schlechte Ausbeuten gewöhnt ist.

Analysen:

I. 0.2040 g geben 0.1787 Wasser und 0.6256 Kohlensäure, entsprechend 9.73 pCt. Wasserstoff und 83.64 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.2236 g geben 0.1965 Wasser und 0.6849 Kohlensäure, entsprechend 9.76 pCt. Wasserstoff und 83.54 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.2168 g geben 13.5 cem Stickstoff bei 16° und 763.5 mm, entsprechend 7.29 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
			I.	II.	III.	
C ₁₄	168	83.58	83.64	83.54	—	
H ₁₉	19	9.45	9.73	9.76	—	»
N	14	6.97	—	—	7.29	»
	201	100.00				

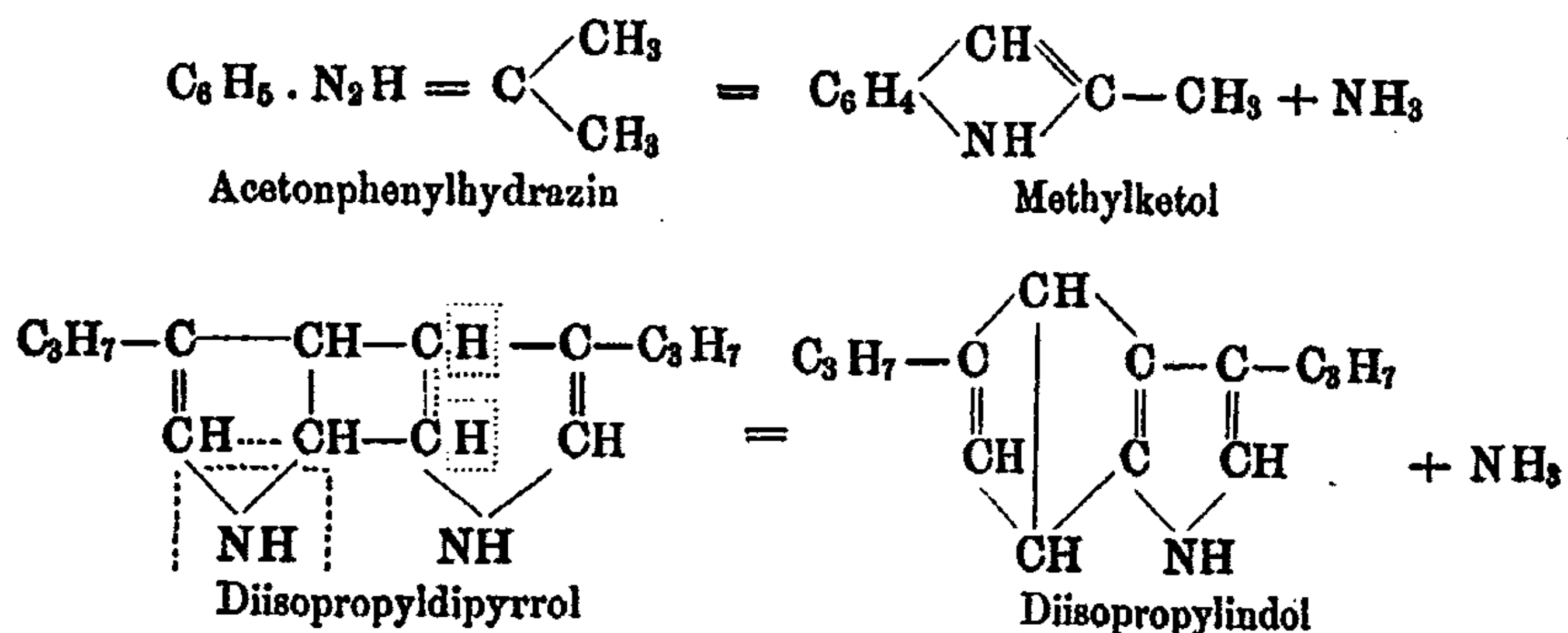
Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Substanz wiesen sofort darauf hin, dass man es mit einem Indolabkömmling zu thun habe; der charakteristische, wenn auch schwache Geruch, die Löslichkeit in concentrirter Salzsäure und das Ausfällen des unveränderten Körpers aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser, endlich die Bildung des tiefrothen, für die Indole charakteristischen pikrinsauren Salzes¹⁾ machten diese Annahme ausserordentlich wahrscheinlich, während die ebenfalls eintretende Fichtenspahnreaction von geringem

¹⁾ In dem soeben erschienenen Heft XVII dieser Berichte, S. 3299, giebt Hr. Samuel C. Hooker an, dass auch das Pyrrol mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung gebe. Ich habe mich überzeugt, dass weder das Pyrrol, noch die mir augenblicklich zur Verfügung stehenden Homologen desselben, wenn man sie, in Benzol gelöst, mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol zusammenbringt, die tiefrothe Färbung resp. Fällung geben, so dass diese für die Indole charakteristisch bleibt.

Belang war, da man von einem Pyrrolderivat ausgegangen war. Ein Zweifel an der ausgesprochenen Annahme wird durch die weiter unten zu beschreibenden Versuche nahezu ausgeschlossen.

Die Bildung eines Indolabkömmlinges aus einem Pyrrolderivat unter Abspaltung von Ammoniak erinnerte augenblicklich an die schönen von E. Fischer und seinen Mitarbeitern¹⁾ angeführten Indol-synthesen aus den Verbindungen der aromatischen Hydrazine mit den Ketonen und Aldehyden und zumal an diejenigen aus den Verbindungen der Brenztraubensäure mit den secundären Hydrazinen, wobei die Ammoniakabspaltung ebenfalls schon beim Erwärmen mit verdünnten Säuren eintritt, während bei den primären Hydrazinen und den Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen und Aldehyden die Hilfe des Chlorzinks in Anspruch genommen werden muss.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Reactionen liegt darin, dass bei den letzteren an den bereits vorhandenen Benzolring ein Pyrrolring angeschweisst wird, während sich umgekehrt bei der hier vorliegenden an den vorhandenen Pyrrolring ein Benzolring anfügt, wie aus folgendem Schema hervorgeht:



Unter der Annahme, dass das als Ausgangsmaterial dienende Isopropylpyrrol die β -Verbindung ist, würde das entstandene Indol gemäss der von E. Fischer nach Verabredung mit A. Baeyer eingeführten Nomenclatur als

Pr₃, B₃-Diisopropylindol

aufzufassen sein.

Für die Darstellung des Diisopropylindols ist es nun nicht einmal nöthig, zuerst das salzsaure Salz des Diisopropyldipyrrols darzustellen, man kann die Substanz auch direct aus dem Isopropylpyrrol gewinnen. Löst man das letztere in sehr verdünnter Schwefelsäure, so beginnt die Lösung schon nach kurzer Zeit sich zu trüben und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 286, 116; diese Berichte XVII, 559 und XIX, 1563.

nach 24 Stunden hat sich eine beträchtliche Menge einer harzigen Materie abgeschieden. Wenn man jetzt mit Wasserdämpfen destillirt, so geht zunächst unverändertes Isopropylpyrrol über, dann ein eigenthümlich riechendes Oel, das bei längerem Stehen erstarrt. Nachdem man es auf einer Thonplatte von dem anhaftenden Oel befreit, dann in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht hat, fällt es mit Wasser krystallinisch aus und nach fortgesetzter Reinigung schmilzt es ebenfalls bei 65° und erweist sich mit dem oben beschriebenen Körper identisch.

Jedenfalls bildet sich in der wässrigen Lösung ebenfalls erst das Salz des Diisopropylidipyrrols, das dann beim Kochen Ammoniak abspaltet. Die Ausbeute erreicht bei Weitem nicht diejenige des erst beschriebenen Verfahrens.

Der nahe Zusammenhang zwischen dem Pyrrol und dem Indol, der schon in den von A. Baeyer¹⁾ im Jahre 1870 mit bewundernswerthem Scharfblick aufgestellten Formeln seinen Ausdruck fand, zu einer Zeit, als die wenigen über jene Körper bekannten Thatsachen auch mit anderen im Einklang standen, ich erinnere nur an die allerdings nach den Untersuchungen von H. Wichelhaus²⁾ unwahrscheinliche Auffassung Limpricht's³⁾ für das Pyrrol als Tetrolamin und an diejenige Kekulé's⁴⁾ für das Indol als Metaamidoacetylnylbenzol, findet durch die vorliegende Reaction unmittelbare experimentelle Bestätigung.

Es erscheint fast überflüssig, daran zu erinnern, wie fruchtbringend die Baeyer'sche Auffassung für die weitere Erforschung der Pyrrole und Indole im letzt verflossenen Decennium gewesen ist.

Für den weiteren experimentellen Theil konnten zum grössten Theil die eingehenden Arbeiten über die Indole, die wir E. Fischer und seinen Mitarbeitern verdanken, zur Richtschnur dienen.

Pikrat.

Mischt man gleiche Moleküle des Diisopropylindols und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung, so tritt zunächst keine Veränderung ein, erst beim allmählichen Verdunsten des Alkohols färbt sich die Lösung nach und nach dunkler und schliesslich scheiden sich rothe Krystallnadeln an den Wänden ab. Mischt man dagegen gleiche Moleküle, in wenig Benzol gelöst, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tiefroth, jedoch ohne Abscheidung von Krystallen, die auch auf Zusatz von Petroleumäther nicht eintritt, erst beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich dunkelrothe Nadeln des Pikrats. Sie lösen

¹⁾ Diese Berichte III, 517.

²⁾ Diese Berichte I, 267.

³⁾ Diese Berichte II, 211.

⁴⁾ Diese Berichte II, 749.

sich mit gelber Farbe in Alkohol. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, beim Kochen lösen sie sich unter Zersetzung auf, sie schmelzen bei 115° unter Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Diisopropylindol.

Der Gedanke lag nahe, die vorliegende Verbindung in der Weise mit Sicherheit als Indolderivat zu kennzeichnen, dass man sie durch Oxydation mit schmelzendem Kali in die entsprechende Dicarbonsäure überführte und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung das Indol selbst darzustellen versuchte.

Die Erfahrungen, die E. Fischer¹⁾ bei der Indolcarbonsäure und A. Roder²⁾ bei der Indoldicarbonsäure gemacht haben, waren allerdings wenig ermutigend; die erstere spaltet allerdings bei 230° Kohlensäure ab und bildet Indol, welches aber bei der hohen Temperatur zum grossen Theil eine weitere Veränderung erleidet und nur mit grossem Verlust gewonnen werden kann, die letztere schmilzt bei 250° unter Gasentwicklung und Verkohlung und liefert in geringer Menge ein Destillat, welches nach der Fichtenspähureaction zu schliessen, Indol enthält.

Trotzdem habe ich geglaubt, die betreffenden Versuche anstellen zu müssen.

Wird das Diisopropylindol mit dem zwanzig- bis dreissigfachen Gewicht gut entwässertem Aetzkali verschmelzt, so treten im Wesentlichen dieselben Erscheinungen ein, die von G. Ciamician und C. Zatti³⁾ bei der Oxydation des Methylketols beobachtet worden sind. Die Verbindung verwandelt sich beim allmählichen Eintragen in das geschmolzene Kali in eine dunkelbraun gefärbte, ölige Masse, jedenfalls die entsprechende Kaliumverbindung, und löst sich dann unter Aufschäumen auf. Selbst wenn man während der ersten Periode die Schale mit einem mit Wasser gefüllten Uhrglas bedeckt hält, sind die Verluste, die man durch Verdampfen erleidet, sehr beträchtlich und ist demgemäss die Ausbeute an Säure eine sehr geringe. Man löst nach dem Erkalten die Schmelze in Wasser auf, neutralisirt nahezu mit verdünnter Schwefelsäure, dampft auf ein kleines Volumen ein, filtrirt nach dem Erkalten von dem abgeschiedenen Kaliumsulfat ab und macht das Filtrat nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure vollständig sauer. Es tritt nur geringe Trübung ein, die Säure wird durch 6—8 maliges Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit vollständig entzogen. Nachdem man den grössten Theil des Aethers auf dem Wasserbade abdestillirt hat, erhält man beim freiwilligen Verdunsten des Restes

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 144.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 170.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1930.

die Säure in bräunlich gefärbten Krystallkrusten, die durch Lösen in sehr verdünntem heissen Alkohol und Kochen mit Thierkohle in Gestalt weisser mikroskopischer Krystallnadeln erhalten werden. Ein bestimmter Schmelzpunkt der Säure lässt sich nicht angeben; beim allmählichen Erhitzen im offenen, wie im zugeschmolzenen Schmelzröhrchen tritt allmählich unter Kohlensäureentwicklung Zersetzung ein und die Substanz verkohlt ohne zu schmelzen; sie schmilzt dagegen, ebenfalls unter lebhafter Zersetzung, wenn man das Schmelzröhrchen in das auf 240° erhitzte Schwefelsäurebad plötzlich eintaucht. Auf eine Isolirung und Reindarstellung des vermuthlich auf diese Weise gebildeten Indols musste unter diesen Umständen verzichtet werden.

Die Säure zeigt einen schwachen, aber charakteristischen Geruch, der an denjenigen der Carbopyrrolsäuren erinnert, die Fichtenspahnreaction wurde nicht beobachtet. Auf Zusatz von Silbernitrat und wenig Ammoniak zu der wässerigen Lösung fällt ein hellgelb gefärbtes krystallinisches Silbersalz. Essigsäures Blei giebt einen weissen, schwefelsäures Kupfer einen bläulich-weissen Niederschlag.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diisopropylindol.

Gegen salpetrige Säure verhält sich die Verbindung genau so, wie E. Fischer ¹⁾ für das Methylketol und Pr₂-Phenylindol angiebt.

Giebt man zu der Lösung in Eisessig die berechnete Menge Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkel, auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure oder Wasser scheidet sich ein lebhaft gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag ab, derselbe zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht.

Einwirkung von Benzaldehyd, Metanitrobenzaldehyd und Phtalsäureanhydrid auf Diisopropylindol.

Benzylidendiisopropylindol ²⁾. Löst man in 1 Theil Bittermandelöl 2 Theile Diisopropylindol auf und erwärmt selbst längere Zeit auf dem Wasserbade, so tritt keine Einwirkung ein, erst wenn man eine geringe Menge Chlorzink hinzusetzt, wird Wasserabspaltung beobachtet, die Flüssigkeit färbt sich grün und es scheiden sich in ihr grünlich-weiße Krystalle ab. Man löst in Alkohol auf, filtrirt und fällt die grüne Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, die anfangs flockige Fällung wird beim längeren Stehen krystallinisch. Da die Substanz in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und beim vollständigen Verdampfen derselben ölig zurückbleibt, so wird die Reinigung durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Aus-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 128; siehe auch Jackson, diese Berichte XIV, 380.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 374.

fällen mit Wasser bewirkt. Die so erhaltene gelblich-weiße krystallinische Masse wurde über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet und analysirt. Sie beginnt im Schmelzröhrchen sich bei 135° zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung bei 162—165°. $2C_{14}H_{19}N + C_6H_5COH = C_{14}H_{18}N - CH.C_6H_5 - C_{14}H_{18}N + H_2O$.

0.2069 g ergaben 0.6488 g Kohlensäure und 0.1538 g Wasser entsprechend 85.52 pCt. Kohlenstoff und 8.26 pCt. Wasserstoff.

	$C_{35}H_{49}N_2$	Berechnet	Gefunden
C_{35}	420	85.71	85.52 pCt.
H_{49}	42	8.57	8.26 »
N_2	28	5.72	— »
	490	100.00 pCt.	

Auch der Metanitrobenzaldehyd, der auf das Methylketol leichter einwirkt, als der Benzaldehyd, wirkt auf das Diisopropylindol auf dem Wasserbade erst auf Zusatz von Chlorzink. Die gereinigte Substanz schmilzt bei 185°.

Das Phtalsäureanhydrid löst sich beim Erwärmen in Diisopropylindol auf, doch erst auf Zusatz von Chlorzink tritt Wasserabspaltung ein, allmählich erstarrt die Flüssigkeit zu einer dunkelrothen Krystallmasse. Beim Kochen mit Wasser wird das gebildete Kondensationsproduct in Phtalsäure und Diisopropylindol gespalten.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diisopropylindol

Kocht man das Diisopropylindol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat während 6 Stunden am Rückflusskühler, siedet hiernach das Essigsäureanhydrid ab, entfernt im Wasserdampfstrom das unverändert gebliebene Indol, löst das zurückbleibende Harz in verdünntem Alkohol und kocht mit Thierkohle, so scheiden sich aus dem Filtrat nach längerem Stehen lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln ab, die bei 185—186° schmelzen. Man erhält dieselbe Verbindung in grösserer Menge, wenn man mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf 180—190° erhitzt. Der stark braun gefärbte Röhreninhalt wird mit heissem Wasser aufgenommen und im starken Wasserdampfstrom das unveränderte Diisopropylindol abgeblasen. Sobald die Anfangs getrübe Flüssigkeit vollständig hell geworden ist, während auf ihr ein dunkel gefärbtes Oel schwimmt, unterbricht man die Destillation, fügt Alkohol hinzu, bis das Oel vollständig in Lösung gegangen ist, kocht noch einige Zeit mit Thierkohle, filtrirt und fügt zu dem abgekühlten Filtrat Eis. Es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen ist. Er stellt dann derbe, etwas gelb gefärbte Krystallnadeln dar, die den oben angegebenen Schmelzpunkt haben.

Die Einwirkung von Acetylchlorid und Chlorzink verläuft zwar in ähnlicher Weise, wie Magnanini¹⁾ für das Skatol angiebt, es konnten aber aus dem Reactionsproduct nur minimale Mengen obiger Verbindung gewonnen werden.

Die Substanz erweist sich durch Analyse und Eigenschaften als eine C-Acetylverbindung und ist voraussichtlich Pr₂-Acetyl, Pr₃, Bi-Diisopropylindol, sie hat die Zusammensetzung: C₁₁H₂₁NO.

	Berechnet		Gefunden
C ₁₁	192	79.01	79.09 pCt.
H ₂₁	21	8.64	8.89 »
N	14	5.76	— »
O	16	6.59	— »
	243	100.00	

Angewandt 0.1579 g, erhalten 0.4579 Kohlensäure, 0.1264 Wasser, entsprechend 79.09 pCt. Kohlenstoff, 8.89 pCt. Wasserstoff.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, löst sich aber bei längerem Kochen in concentrirter Salzsäure auf; aus dieser Lösung wird durch Wasser Diisopropylindol ausgefällt, es wird also die Acetylgruppe, wenn auch schwer, abgespalten. Mit kochendem Kali tritt keine Veränderung ein. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Silbernitrat auf Zusatz von wenig Ammoniak eine weisse, krystallinische Silberverbindung gefällt, die sich am Licht sehr bald dunkel färbt.

Einwirkung von Jodmethyl auf Diisopropylindol.

Besonders charakteristisch für die Indole ist die merkwürdige, von E. Fischer und A. Steche²⁾ beobachtete Umwandlung in Methyl-dihydrochinoline durch die Einwirkung von Jodmethyl. Auch diese Reaction findet sich in ganz analoger Weise beim Diisopropylindol wieder.

1 Theil Diisopropylindol, 1 Theil Methylalkohol und 2¹/₂ Theile Jodmethyl wurden im geschlossenen Rohr 15 Stunden auf 120° erhitzt. Da sich in der Reactionsmasse keine Krystalle abgeschieden hatten, wurde die Flüssigkeit mit Wasser aufgenommen und im Dampfstrom destillirt, bis das Destillat nicht mehr getrübt war, dann mit einem Ueberschuss von Aetzkali alkalisch gemacht und die Destillation fortgesetzt. Es geht ein hellgelb gefärbtes Oel über, das nur einen schwachen Geruch besitzt und sich leicht und vollständig in verdünnter Salzsäure auflöst. Zur weiteren Reinigung wurde die salzsaure Lösung

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1938.

²⁾ Diese Berichte XX, 818, 2199. Ann. Chem. Pharm. 242, 348.

mit Aether ausgeschüttelt, wodurch geringe Mengen eines dunkel gefärbten Oeles entfernt werden, dann von Neuem alkalisch gemacht, mit Aether geschüttelt, der Aether mit festem Kali getrocknet und destillirt; es hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Oel, das unter theilweiser Zersetzung bei 298—300° siedet und sich an der Luft allmählich prachtvoll rosenroth färbt. Diese Rothfärbung ist nach Angabe von E. Fischer und A. Steche besonders charakteristisch für die Dihydrochinoline, und ebenso die Bildung eines goldgelben Eisendoppelsalzes durch Zusatz von Eisenchlorid zu der stark salzsauren Lösung. Auch diese Reaction tritt in ausgezeichneter Weise bei dem vorliegenden Diisopropylmethyldihydrochinolin ein.

Das salzsaure Salz erhält man als glasige vollständig farblose Masse beim Eindampfen der salzsauren Lösung.

Aus der letzteren wird durch Quecksilberchlorid ein weisser käsiger Niederschlag, durch Pikrinsäure ein gelber krystallinischer Niederschlag und durch Platinchlorid ein hellgelbes Platindoppelsalz gefällt. Das letztere ist in Wasser unlöslich, wird aber beim Kochen zersetzt, es färbt sich beim Erhitzen gegen 160° dunkler und schmilzt bei 177° unter starkem Aufschäumen zu einer schwarzen Flüssigkeit.

Es kommt dem Salz nach der Analyse die Zusammensetzung $(C_{16}H_{23}N.HCl)_2PtCl_4$ zu.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C ₃₂	384	44.33	44.55	44.70	—
H ₄₆	48	5.55	5.93	5.93	—
N ₂	28	3.23	—	—	—
Cl ₄	212.22	24.50	—	—	—
Pt	194	22.39	—	—	22.17

I. 0.2490 g gaben 0.4067 Kohlensäure und 0.1328 Wasser, entsprechend 44.55 pCt. Kohlenstoff und 5.93 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2211 g gaben 0.3624 Kohlensäure und 0.1180 Wasser, entsprechend 40.70 pCt. Kohlenstoff und 5.93 pCt. Wasserstoff.

III. 0.1272 g gaben 0.0282 Platin, entsprechend 22.17 pCt. Platin.

Durch die vorstehend beschriebenen Versuche schien mir der Nachweis geführt zu sein, dass die durch Abspaltung von Ammoniak aus dem Diisopropylidipyrrol entstehende Verbindung als ein Indolderivat aufzufassen ist, und es kam nunmehr darauf an, zu untersuchen, ob diese Reaction eine allgemeine ist und auch bei anderen höheren Pyrrolen eintritt.

Leider hatte ich zu meiner Verfügung nur noch eine sehr geringe Menge der höheren Pyrrole aus dem Thieröl vom Siedep. 140—150°.

Durch partielle Ueberführung derselben in die Kaliumverbindung, Zerlegung durch Wasser und sorgfältige fractionirte Destillation konnte ich die beiden isomeren Methylpyrrole vom Siedep. 142—143 und 147—148° in ziemlicher Reinheit darstellen, von beiden Verbindungen besass ich ungefähr je 6 g.

Sie wurden zu den folgenden Versuchen verwandt:

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf salzsaures Dimethyldipyrrol aus dem α -Methylpyrrol vom Siedepunkt 147—148°.

Das salzsaure Salz des Dimethyldipyrrols wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die eithätherische Lösung des Methylpyrrols gewonnen, das abgeschiedene Salz in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein dunkles Harz abgeschieden. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf ging ein helles Oel über von schwachem aber charakteristischem Geruch. Das mit Aether ausgeschüttelte und getrocknete Oel soll bei ca. 275°, erstarrte selbst in der Kältemischung nicht, löste sich in concentrirter Salzsäure und fiel aus dieser Lösung durch Wasser wieder aus. Versetzt man die Lösung in Benzol mit Pikrinsäure in Benzol gelöst, so erstarrt, nachdem man auf dem Wasserbade die Lösung etwas concentrirt hat, die ganze Masse zu einem Brei prachtvoller seideglänzender, dunkelrother Krystallnadeln. Das pikrinsaure Salz sintert unter Braunfärbung gegen 150° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 155 bis 156°.

Die Analyse gab Zahlen, welche auf das pikrinsaure Salz eines Dimethylindols, $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, hinweisen.

Angewandte Menge: 0.2069 g, erhalten 0.3921 g Kohlensäure, 0.0768 g Wasser entsprechend 51.68 pCt. Kohlensäure, 4.12 pCt. Wasserstoff.

		Berechnet	Gefunden
C_{16}	192	51.34	51.68 pCt.
H_{14}	14	3.74	4.12 >
N_4	56	14.97	— >
C_7	112	29.95	— >
	374	100.00 pCt.	

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf salzsaures Dimethyldipyrrol aus dem β -Methylpyrrol vom Siedepunkt 142—143°.

Die Einwirkung erfolgt in genau derselben Weise, wie bei dem α -Methylpyrrol beschrieben. Das gewonnene Indol zeigt den starken unverkennbaren Geruch des Skatols und unterscheidet sich dadurch von der isomeren Verbindung.

Das Öl siedet bei ca. 270°, löst sich in concentrirter Salzsäure auf und fällt aus dieser Lösung durch Wasser wieder aus. In der Kältemischung erstarrt es ebenfalls nicht. Es giebt aber gleichfalls eine prachtvolle, in rothen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung, die sich schon bei 140° dunkler färbt und bei 149° schmilzt.

Die Analyse führte zu Zahlen, die auf das pikrinsaure Salz eines Dimethylindols oder Methylskatols hinweisen:



Angewandt: 0.1866 g, erhalten 0.3550 g Kohlensäure und 0.0688 g Wasser entsprechend 51.88 pCt. Kohlenstoff und 4.10 pCt. Wasserstoff.

		Berechnet	Gefunden
C ₁₆	192	51.34	51.88 pCt.
H ₁₄	14	3.74	4.10 »
N ₄	56	14.97	— »
O ₇	112	29.95	— »
	<u>374</u>	<u>100.00 pCt.</u>	

Die Versuche, durch Abspaltung von Ammoniak aus dem salzsauren Tripyrrol vielleicht zu einer Verbindung zu gelangen, die sich zum Pyrrol verhält, wie das Akridin zum Pyridin, sind leider bisher von Erfolg nicht gekrönt gewesen, werden aber noch fortgesetzt.

Ich hätte die vorstehenden Versuche kaum ausführen können, wenn mir nicht von der Firma Kalle & Co. in Biebrich am Rhein durch freundliche Vermittelung des Herrn Dr. Ed. Hepp eine grössere Menge Pyrrol in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt worden wäre; es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem aufrichtigen Dank für diese Freigebigkeit Ausdruck zu geben.

693. Alfred Einhorn: Ueber ein metameres Cocain
und seine Homologen.

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

(Eingegangen am 13. December.)

Das Oxydationsproduct des Benzoylcegonins, die Cocaylbenzoyl-
oxyessigsäure, lässt sich, wie ich in einer früheren Mittheilung¹⁾ schon
erwähnt habe, durch Einleiten von Salzsäure in ihre alkoholischen
Lösungen in Ester überführen, wodurch eine Reihe neuer Alkaloide
gebildet werden, welche niedere Homologe der Ester der Cocainreihe
darstellen. Einige derselben sollen im Folgenden beschrieben werden.

Cocaylbenzoyloxyessigsäuremethylester,
 $C_6H_7N(CH_3) \cdot CHO(COC_6H_5) \cdot COOCH_3$

Diese Verbindung, welche das niedere Homologe des Cocains
selbst ist, bildet ein farbloses Oel und kann dem alkalisch gemachten
Reactionsproduct direct, in reinem Zustand, mit Aether entzogen
werden. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten:

0.223 g Substanz liefern 0.5425 g Kohlensäure und 0.135 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4$	Gefunden
C	66.43	66.34 pCt.
H	6.57	6.72 »

Mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure giebt das Oel Salze,
welche beim Eindunsten auf dem Wasserbad oder beim Verweilen im
Exsiccator krystallinisch erstarren und zweckmässig aus Essigäther
umkrystallisirt werden, wobei sich das salzsaure Salz in langen,
weissen Nadeln und das bromwasserstoffsaure Salz in sternförmig ver-
einten kleineren Nadeln abscheidet.

Das jodwasserstoffsaure Salz ist durch seine Schwerlöslichkeit
ausgezeichnet, es fällt beim Zusammenbringen der Componenten in
festem Zustand aus und wird beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser
in feinen, weissen Nadeln erhalten.

0.139 g Substanz gaben 0.2343 g Kohlensäure und 0.064 g Wasser.

0.206 g Substanz gaben 0.115 g Jodsilber.

	Ber. für $C_{16}H_{19}NO_4 \cdot HJ$	Gefunden
C	46.04	45.99 pCt.
H	4.77	5.10 »
J	30.45	30.16 »

Ueber das bei 181—182° schmelzende Golddoppelsalz der Ver-
bindung habe ich bereits Angaben gemacht.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3029.

Cocaylbenzoyloxyessigsäureäthylester,
 $C_5H_7N(CH_3) \cdot CHO(COC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$

Der dem Cocäthylin entsprechende Cocaylbenzoyloxyessigsäureäthylester beansprucht deshalb ein besonderes Interesse, weil derselbe ein Metameres des Cocains ist, eine Thatsache, die es auch auffällig erscheinen lässt, das die Substanz ein durchsichtiges, klares Oel darstellt. Ich habe mich deshalb wohl bemüht, die Verbindung durch Abscheiden aus den prächtig krystallisirenden Salzen in festem Zustand zu erhalten, was jedoch nicht möglich ist.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.1934 g Substanz liefern 0.4755 g Kohlensäure und 0.121 g Wasser.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4$	Gefunden
C 67.33	67.06 pCt.
H 6.9	6.94 »

Dunstet man den Ester mit Salzsäure auf dem Wasserbad ein, so erhält man das hygroskopische salzsaure Salz in festem Zustand, welches sich in Essigester und absolutem Alkohol leicht auflöst und aus diesen Lösungen auf Zusatz von Aether in dendritisch verzweigten, weissen Nadelchen erhalten wird.

0.1462 g salzsaures Salz gaben 0.0595 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 10.4	10.06 pCt.

Das Golddoppelsalz, welches auf Zugabe von Goldchlorid zur Lösung des Chlorhydrates entsteht, habe ich früher schon beschrieben, und soll hier noch eine inzwischen ausgeführte Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Verbindung angeführt werden.

0.2536 g Golddoppelsalz liefern 0.294 g Kohlensäure und 0.08 g Wasser.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HCl \cdot AuCl_3$	Gefunden
C 31.8	31.62 pCt.
H 3.43	3.5 »

Beim Eindunsten des metameren Cocains mit Bromwasserstoffsäure entsteht ein Salz, welches aus Essigäther in compacten, weissen Nadeln krystallisirt, die bei der Brombestimmung folgendes Resultat ergaben:

0.2237 g bromwasserstoffsäures Salz liefern 0.122 g Bromsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HBr$	Gefunden
Br 20.83	21.05 pCt.

Fügt man Jodwasserstoffsäure zu dem Aethylester, so fällt sofort ein schwerlösliches Salz aus, welches aus heissem Wasser in durchsichtigen, weissen, langen Prismen krystallisirt.

0.1385 g Substanz liefern 0.077 g Jodsilber.

Ber. für $C_{17}H_{21}NO_4 \cdot HJ$	Gefunden
J 29.48	29.73 pCt.

Cocaylbenzoyloxyessigsäurepropylester,
 $C_6H_7N(CH_3) \cdot CHO(COC_6H_5) \cdot COOC_3H_7$

Auch diese Verbindung konnte der alkalisch gemachten Reaktionsmasse mit Aether nur in Form eines Oeles, welches durchaus keine Neigung zum Festwerden zeigte, entzogen werden, als die Substanz jedoch durch die Salze gereinigt wurde, schieden diese auf Zusatz von Ammoniak nunmehr ein Oel ab, welches bald zu feinen Nadeln erstarrte, die bei ca. 56—58° schmelzen. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln als Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther und Ligroin sehr leicht löslich, hingegen in Wasser unlöslich. Bei den Krystallisationsversuchen schied sie sich meistens wieder ölig aus, jedoch gelingt es bei sehr vorsichtigem Operiren, dieselbe aus der alkoholischen Lösung durch Zugabe von Wasser krystallisirt zu erhalten.

Eine mit der nicht umkrystallisirten Verbindung ausgeführte Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.1297 g Substanz liefern 0.3224 g Kohlensäure und 0.084 g Wasser.

	Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4$	Gefunden
C	68.13	67.77 pCt.
H	7.25	7.22 »

Das salzsaure Salz, welches beim Eindunsten des Esters mit Salzsäure auf dem Wasserbad in festem Zustand zurückbleibt, krystallisirt aus Essigester, eventuell unter Zugabe von Aether in durchsichtigen prismatischen Nadeln.

0.212 g salzsaures Salz gaben 0.082 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HCl$	Gefunden
Cl	10.04	9.52 pCt.

Das auf die gleiche Weise hergestellte bromwasserstoffsäure Salz präsentirt sich nach dem Umkrystallisiren aus Essigäther in feinen, weissen, sternförmig gruppirten Nadeln.

0.1528 g bromwasserstoffsäures Salz gaben 0.074 g Bromsilber.

	Ber. für $C_{18}H_{23}NO_4 \cdot HBr$	Gefunden
Br	20.13	20.60 pCt.

Das jodwasserstoffsäure Salz fällt auf Zusatz von Jodwasserstoffsäure zum Ester ölig aus, kocht man dasselbe jedoch in wässriger Lösung mit Thierkohle, so krystallisirt es hernach aus der eingeengten Flüssigkeit in feinen, weissen Nadeln aus.

Hrn. Dr. Arthur Liebrecht, welcher mir auch bei dieser Untersuchung behülflich war, spreche ich meinen besten Dank aus.

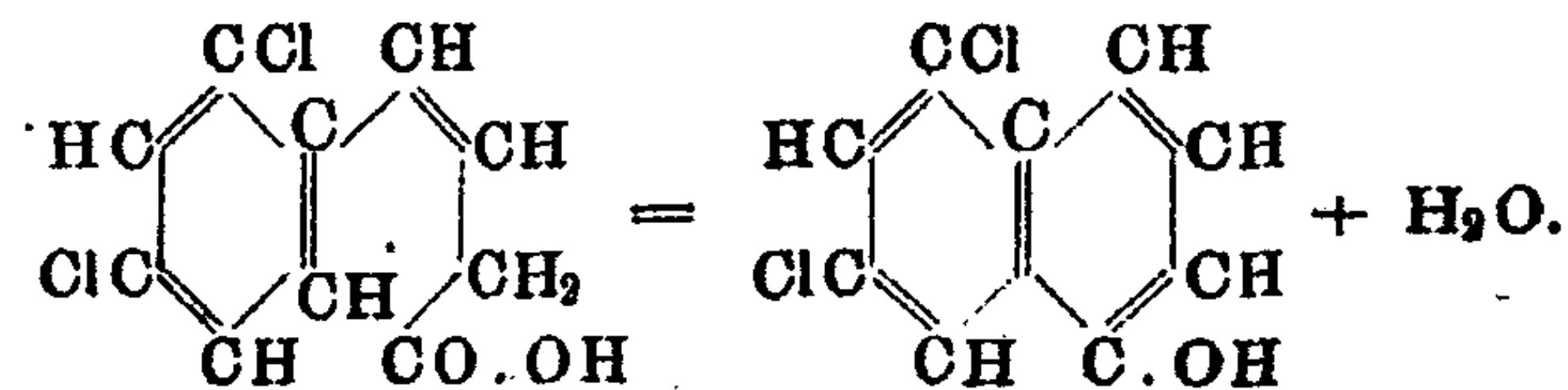
634. Hugo Erdmann: Ueber die Constitution einiger
Dichlornaphtaline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

(Vorgetragen von Herrn E. Erdmann.)

Nachstehende vorläufige Notizen entnehme ich einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung, die mich seit dem Frühjahr mit Herrn Schwecten beschäftigt. Ich theile die Grundzüge der erhaltenen Resultate schon jetzt der Gesellschaft mit, da neuerdings von verschiedenen Seiten werthvolle Veröffentlichungen gemacht wurden, welche das Interesse für den uns beschäftigenden Gegenstand zu wecken geeignet sind ¹⁾.

Wir erhielten aus *o-p*-Dichlorbenzaldehyd (Prismen vom Schmelzpunkt 70—71°) mit Bernsteinsäure eine *o-p*-Dichlorphenylparaconsäure ²⁾, die aus Wasser in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 164.5—165.5° krystallisirt. Diese Säure liefert beim Destilliren *o-p*-Dichlorphenylisocrotonsäure, die aus Schwefelkohlenstoff in prächtigen weissen Prismen erhalten wurde. Einige Minuten auf ihren Siedepunkt erhitzt, spaltet die ganz trockene *o-p*-Dichlorphenylparaconsäure deutlich sichtbar Wasser ab und verwandelt sich in 2-4-Dichlor-8-naphtol ³⁾:



Das 2-4-Dichlor-8-naphtol krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen Prismen vom Schmelzpunkt 132°. Wir haben von dieser schönen Verbindung grössere Mengen (im Ganzen etwa 50 g) dargestellt, vornehmlich um zu ermitteln, unter welchen Umständen dieselbe in das entsprechende 2-4-Dichlornaphtalin überführbar ist. Durch Zinkstaubdestillation verliert sie ihr Chlor und geht in Naphtalin über; dagegen führte folgendes Verfahren zum Ziel. Durch einfaches Erhitzen mit wässerigem Ammoniak verwandelten wir unser

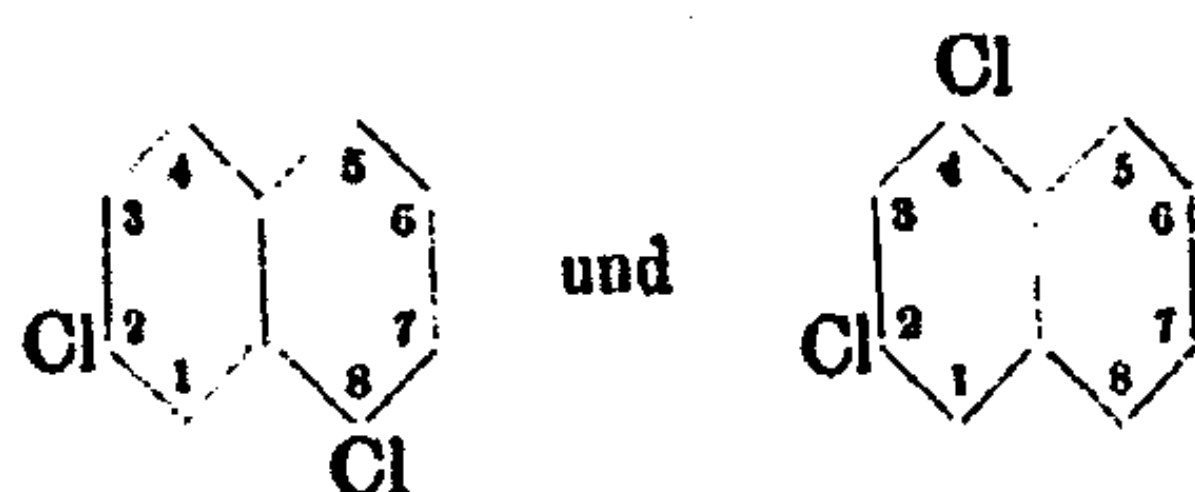
¹⁾ Cleve, diese Berichte XXI, 3271; Armstrong, Sitzung der Chem. Soc. vom 15. Nov. 1888; vergl. Chemikerzeitung für 1888, 1589.

²⁾ Vergl. über Phenylparaconsäure Fittig und Jayne, Ann. Chem. Pharm. 216, 100, 108.

³⁾ Vergl. Fittig und Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 227, 242; Erdmann und Kirchhoff, daselbst 247, 366 ff. — Bezüglich der Nomenclatur der Naphtalinderivate siehe Ann. Chem. Pharm. 247, 310.

Dichlornaphtol nach bewährter Methode ¹⁾ in 2-4-Dichlor-8-naphtylamin. Die Umsetzung erfolgt glatt; nur bleibt ein kleiner Theil des Dichlornaphtols (Schmp. 132°) unverändert. Das 2-4-Dichlor-8-naphtylamin schmilzt bei 116—117°; sein Hydrochlorat ²⁾ bei 204—205°. Die Diazoverbindung, mit Alkohol oder mit Zinnchlorür und Kupferchlorid ³⁾ behandelt, lieferte das 2-4-Dichlornaphtalin, welches aus Alkohol in hübschen weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 60—61° krystallisirte ⁴⁾.

Wir haben somit die merkwürdige Erscheinung zu verzeichnen, dass sich in der Reihe der zehn isomeren Dichlornaphtaline, obwohl deren Schmelzpunkte sich auf mehr als hundert Grade (34.5°—136°) vertheilen, zwei Isomere befinden, welche bei fast genau derselben Temperatur schmelzen, nämlich das von mir mit Kirchhoff ⁵⁾ synthetisch erhaltene 2-8-Dichlornaphtalin (Schmelzp. 61.5°) und die vorliegende 2-4-Verbindung:



Man sieht, dass die beiden Verbindungen eine gewisse Aehnlichkeit in der Constitution besitzen, welche sich in ihren physikalischen Eigenschaften zeigt; wir betrachten es als unsere nächste Aufgabe, die chemischen Verschiedenheiten beider Isomeren genügend festzustellen und sichere Unterscheidungsmerkmale für dieselben aufzufinden.

Die von mir gewählte synthetische Methode gegen alle möglichen Einwürfe sicher zu stellen, kann erst die Aufgabe einer ausführlichen Darlegung sein, welche an anderer Stelle erscheinen wird, sobald unsere Versuche abgeschlossen sind. Immerhin ist es ein bei der Schwierigkeit des Gegenstandes sehr werthvoller Beweis für die Zuverlässigkeit der synthetischen Methode, dass in neuester Zeit mehrere andere Forscher unabhängig von mir dieselben Schlüsse aus ihren Versuchen in der Naphtalinreihe gezogen haben, zu welchen unsere Arbeiten führen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 361, 363.

²⁾ Auch aus dem isomeren 5-7-Dichlor-8-naphtylamin (Schmelzpunkt 84°) lässt sich entgegen der Angabe Cleve's ein Chlorhydrat (Schmelzpunkt ungefähr 205°) erhalten.

³⁾ Vergl. Ann. Chem. Pharm. 247, 333 u. 337.

⁴⁾ Sämmtliche hier erwähnten Verbindungen sind durch Analysen festgestellt.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 379.

Reverdin und Nölting¹⁾ hatten zuerst die Ansicht bestimmt ausgesprochen, dass zwei Dichlornaphtaline vom Schmelzpunkt 61° existierten und Cleve²⁾ hatte derartige Chloride aus zwei verschiedenen α -Nitro- β -naphtalinsulfosäuren erhalten. Während nun Cleve früher bei einer dieser Reactionen eine innere moleculare Umlagerung annahm, hat er nach seinen neuesten Versuchen die Ansicht gewonnen, dass die beiden so erhaltenen Chloride nicht identisch, sondern isomer seien und giebt denselben die nämliche Formeln, welche wir durch unsere synthetischen Versuche ermittelten. Die Arbeiten Cleve's ergänzen sich demnach mit den unsrigen in erfreulicher Weise derart, dass die einzige scheinbar gut beglaubigte Thatsache, welche man gegen meine Ansicht³⁾ von der Beständigkeit der isomeren Reihen von Naphtalinderivaten in's Feld führen konnte, als widerlegt zu betrachten ist. Wir kennen in der That, wenn wir von den auf andere Weise zu erklärenden⁴⁾ Umsetzungen der Sulfosäuren mit Wasser oder Schwefelsäure in der Hitze absehen, nunmehr keinen einzigen Fall von Umlagerung eines Naphtalinderivates in ein anderes stellungs-isomeres Derivat.

Auch Armstrong⁵⁾ hat neuerdings die Beobachtung gemacht, dass es zwei Dichlornaphtaline von sehr ähnlichem Schmelzpunkte giebt; allerdings findet er den Schmelzpunkt des »verschiedenkernigen« (2-8-) Dichlornaphtalins 2,5° höher als den der 1-3-Verbindung. Indessen ist Armstrong der Ansicht, dass durch die Synthesen aus *m*- und *p*-Chlorphenylparaconsäure die Constitution der 2-8- und 3-8-Dichlornaphtaline noch nicht mit Sicherheit entschieden sei, »da« — ich kann nur nach dem Referat in der Chemikerzeitung citiren, da mir das Original vor der Hand nicht zugänglich ist — »der Ursprung des Hydroxyls in »unseren« Naphtolderivaten nicht bestimmt werden kann.«⁶⁾ In der That ist bei den Chlorphenylparaconsäuren ein Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden und es war von vornherein nicht widersinnig, z. B. von einer *p*-Chlorphenylparaconsäure statt des

¹⁾ La constitution de la naphtaline et de ses dérivés, (Mühlhausen, bei Bader's Wittwe & Co.), Seite 48.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2182; XXI, 3275.

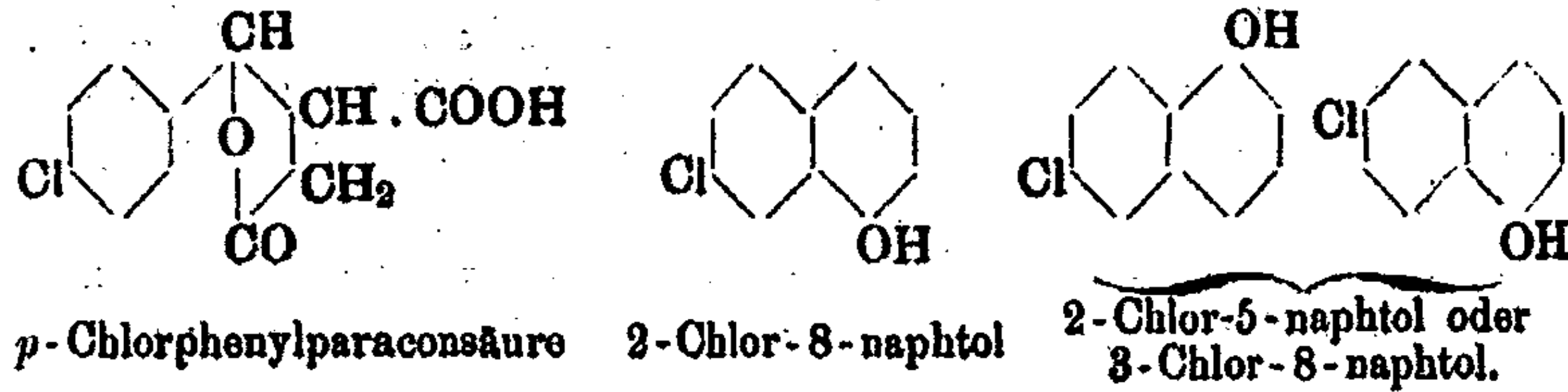
³⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 308.

⁴⁾ Dasselbst Seite 309. — Ueber die Umwandlungen der Naphtylaminsulfosäuren habe ich besondere Versuche angestellt, auf die ich in nächster Zeit zurückzukommen gedenke.

⁵⁾ Loc. cit.

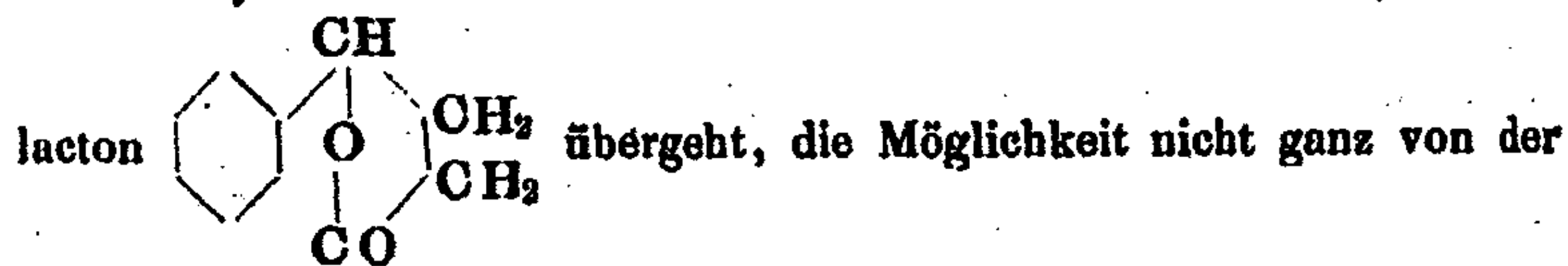
⁶⁾ »Erdmann and Kirchhoff have indeed put forward the view that 7-dichloronaphtalene is the 1:3 modification, but their method cannot be regarded as trustworthy, as the origin of the hydroxyl in their naphtol derivatives cannot be determined« (Abstracts 1888/89, pag. 107).

2-8-Chlornaphtols das 2-5- oder, was dasselbe ist, das 3-8-Chlornaphtol abzuleiten:



Armstrong's Misstrauen gegen unser Verfahren hat demnach darin seinen Grund, dass wir es unterliessen, die aus den drei Chlorphenylparaconsäuren durch blosse Kohlensäureabspaltung entstehenden Chlorphenylisocrotonsäuren in reinem Zustande zu isoliren und dann weiter in die Chlornaphtole zu verwandeln; ein Versäumniss, das gelegentlich nachgeholt werden soll, aber dadurch veranlasst war, dass die Weiterumwandlung der Chlorphenylisocrotonsäuren in Chlornaphtole, wenigstens bei der Ortho- und der Paraverbindung, besonders leicht von statten geht und daher die Crotonsäuren nur in sehr geringer Menge erhalten wurden. Indessen scheinen mir die Beobachtungen mit Phenylisocrotonsäure, sowie die eben mitgetheilten mit Dichlorphenylisocrotonsäure den Mechanismus der Naphtolsynthese bereits genügend aufzuklären; Armstrong dürfte kaum im Stande sein, eine Formulirung zu finden, nach der sich beispielsweise aus einer *p*-Chlorphenylisocrotonsäure ein 2-Chlor-5-naphtol ungezwungen ableiten liesse. Jedenfalls ist ausgeschlossen, dass die Synthese regelmässig in dem oben angedeuteten Sinne verläuft: es müsste dann z. B., da aus *o*-Chlorphenylparaconsäure das Anadichlornaphtalin (Schmelzpunkt 107°) entsteht, die Ana- mit der Perireihe des Naphtalins vertauscht werden, und das höchst eigenartige Verhalten der Periverbindungen, ihre Aehnlichkeit mit den Orthoverbindungen, ihre Neigung zur Wasserabspaltung würde wieder ganz unverständlich werden.

Immerhin dürfte man bei Berücksichtigung der eigenthümlichen Beziehungen, welche zwei in der sogenannten γ -Stellung befindliche Kohlenstoffatome zeigen, speciell bei Berücksichtigung des Umstandes, dass Phenylisocrotonsäure ausserordentlich leicht in das Phenylbutyrolacton



Hand weisen, dass unter Umständen eine Umlagerung im oben angedeuteten Sinne stattfindet. Schon die grosse Beständigkeit des Phenylbutyrolactons — dasselbe lässt sich, wie bereits Jayne¹⁾ fand,

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 103.

ganz unzersetzt erhitzen und destillieren — macht jedoch einen derartigen Verlauf der Naphtolsynthese sehr unwahrscheinlich. Und im vorliegenden Falle ist eine solche Umlagerung dadurch völlig ausgeschlossen, dass aus *m*- und *p*-Chlorphenylparaconsäure zwei verschiedene Chlornaphtole und Dichlornaphtaline entstehen. Denn dass *p*-Chlorphenylparaconsäure statt des 2-Chlor-8-naphtols durch Umlagerung 3-Chlor-8-naphtol, *m*-Chlorphenylparaconsäure aber umgekehrt statt des 3-Chlor-8-naphtols das 2-Chlor-8-naphtol liefern sollte, ist undenkbar, weil eine Umlagerung eine labile Form voraussetzt, welche in die stabile übergeht, die nicht unter denselben Bedingungen sich wieder zurückverwandeln kann.

Es ist somit als völlig sicher zu betrachten, dass dem bei 48° schmelzenden Dichlornaphtalin die Constitution 3-8- zukommt, während die 2-8-Verbindung bei etwa 61.5° schmilzt. Ob letzterer Körper bei besonders sorgfältiger Reinigung seinen Schmelzpunkt ein wenig höher zeigen wird, was besser mit den Beobachtungen Armstrong's im Einklang stehen würde, vermag ich noch nicht anzugeben.

685. Rud. Weber: Ueber Libellen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Die so vielfach an Nivellirinstrumenten, auch an physikalischen und chemischen Apparaten angebrachten Glaslibellen erleiden in sehr vielen Fällen eine namhafte Verminderung ihrer Genauigkeit, indem sich im Innern der Röhren, meistens erst nach Jahresfrist, krystallinische Gebilde erzeugen, welche die Beweglichkeit der Blase abmindern.

Nun ist es den Mechanikern lange bekannt, dass, wenn der zur Füllung wegen seiner Beweglichkeit bei feineren Instrumenten allgemein benutzte Aether durch Feuchtigkeit merklich verunreinigt ist, nach sehr kurzer Zeit schon diese Krystallabsätze sich bilden.

In den Kreisen der Fachtechniker ist ferner allgemein bekannt, dass, seitdem das weiche Glas auf dem Markte modern geworden und die reelle Waare zurückgedrängt ist, nun auch gute, d. h. haltbare Instrumente dieser Gattung sich darum so schwer erzielen lassen, weil es an diesem reell beschaffenen Glase im Grosshandel fehlt. Bei den vielfachen Berührungen mit den renommirtesten Mechanikern ist mir oft der Wunsch ausgesprochen worden: Schaffen Sie uns bei

Ihren Verbindungen in der Glasindustrie wieder das alte gute, widerständige Glas, welches sich auch bequem wie letzteres bei Füllung mit reinem Aether abschmelzen lässt.

Die von den erfahrensten Specialtechnikern mir zur Verfügung gestellten Aetherlibellen liessen einerseits durch die geringe Liquidität des Füllmittels erkennen, dass es sich um einen mangelhaften Aether handelte; andererseits bekundete das trübe Aussehen der Röhren, das schlechte, zersetzliche Glas. Solcher Aether entwickelt brausend Wasserstoff mit Natrium und färbt entwässerten Kupfervitriol sofort wieder tief blau. Die entwickelte Gasmenge giebt einen Anhalt für den grösseren oder geringeren Reinheitsgrad. Derartiges Glas mit den allbekanntesten und in der Technik seit Jahren allgemein benutzten Prüfungsmethoden behandelt:

Auslegen über Salzsäuredämpfe,

Ausziehen des Pulvers mit Salzsäure,

Behandlung des mit Wasser angerührten Pulvers mit Phenolphthaleïn

giebt sofort seine Mangelhaftigkeit zu erkennen.

Bei den besseren Instrumenten treten im Innern zwar nur einzelne Punkte auf, aber diese, wenn an der Scala gelegen, machen die Libelle für feinere Beobachtungen untauglich. Diese einzelnen Punkte zeigen sich zum Leidwesen der Praktiker nicht in den ersten Monaten der Befüllung, sondern meistens erst nach Jahresfrist, und darin gerade beruht die Gefahr der Einverleibung der Libellen an feine, subtile Instrumente und das gerade sind die Schwierigkeiten, mit denen sorgfältige Mechaniker bisher vergebens gekämpft haben. Hier hat die Chemie einzugreifen, da es sich um die Einwirkung des Füllmittels auf das Glas, also einen rein chemischen, der Mechanik durchaus fern liegenden Act handelt.

Der delicateste Punkt dieser Aufgabe ist es, zu ermitteln, unter welchen Verhältnissen die oft erst nach Jahren sich entwickelnden, sporadischen Ansätze zu vermeiden sind.

Bei der vor vier Jahren unternommenen Untersuchung über die Depressionserscheinungen der Thermometer operirte ich mit unvermischten Kali-Natrongläsern und erhielt bei Anwendung dieser Materialien zuerst depressionsfreie Thermometer.¹⁾ Aus zwei Kaligläsern von verschiedener Härte habe ich nun, vertrauend auf die in obiger Weise erprobte Widerständigkeit der Gläser, Libellen hergestellt, und mit zwei Aetherarten gefüllt, von denen der eine mit Chlorcalcium und Kalk frisch rectificirt war, der andere dagegen längere Zeit ge-

¹⁾ Bericht der Berliner Akademie der Wissenschaften 1883, S. 1213, diese Berichte XXI, 6.

standen hatte. Gegenversuche habe ich an mit fertig geschliffenen aus der Werkstatt von Bonsack stammenden Libellenröhren angestellt. Letztere bestanden aus dem modernen, weichen Glase.

Die Kaligläser enthielten:

	das härtere	das weichere	Bonsack
SiO ₂	69.00	65.42	69.98 (SiO ₂ Rest)
Al ₂ O ₃	0.89	0.93	0.94
CaO	12.21	13.67	4.56
K ₂ O	18.52	19.76	7.27
Na ₂ O	—	—	17.30
	100.62	99.78	100.00

Das Bonsack'sche Glas charakterisirte sich schon durch den Augenschein.

Bei diesen Bonsack'schen Libellen zeigten sich denn auch schon innerhalb des ersten Monats die bekannten Ausscheidungen sowohl bei guter wie namentlich bei schlechter Aetherfüllung. Die mittelweichen Röhren betreffend, so traten bei dem schlechten Aether alsbald die Gebilde hervor; bei dem guten Aether dagegen blieb das Rohr während mehr als sechs Monaten absatzfrei und erst nach Jahresfrist entwickelten sich einzelne gefahrbringende Punkte, die sich während des nächsten Jahres nicht merklich vermehrt haben. Diese Erscheinung des allmählichen Anwachsens habe ich an mehr denn 50 Libellen des verschiedensten Glases später durchweg bestätigt gefunden, und dabei wiederholt constatirt, dass, je mehr die Materialien zum Tadellosen neigen, desto langsamer der Process sich vollzieht. Was die obigen Kaligläser betrifft, so war selbst das härtere von dem gestandenen, wasserhaltigen Aether angegriffen, bei Anwendung von gutem Aether dagegen durchaus fehlerfrei geblieben. Das weichere Glas zeigte sowohl bei gutem wie schlechtem Aether Ansätze, im ersteren Falle jedoch nur geringe Spuren. Die Prüfung hat unter Mitwirkung sachverständiger Assistenz bereits im December vorigen Jahres

1. im Königl. Feuerwerkslaboratorium zu Spandau,
2. im geodätischen Institut der Königl. Techn. Hochschule,
3. in der Werkstatt von Carl Bamberg hierselbst

stattgefunden und ist dort auch bekannt gegeben worden.

Damit sind die Bedingungen, die Umstände gefunden, wie man Libellen herstellen kann, die eine wenigstens vierjährige Bewährung garantiren können.

Ich habe nun diese Instrumente bei Beschreibung der Detailverhältnisse dem Verein zur Beförderung des Gewerbefleißes in Berlin am 4. Juni d. J. vorgelegt und durch Fachblätter zur allgemeinen weiteren öffentlichen Kenntniss gebracht.

Ich sehe mich veranlasst auf die Daten der Veröffentlichung um deswillen besonderen Nachdruck zu legen, weil im August d. J.¹⁾ eine die Libellen betreffende Arbeit von Hrn. Dr. Mylius erschienen ist, worin meiner Untersuchung derart gedacht wird, dass ich mich zu einer Reclamation gezwungen sah²⁾, worauf Hr. Dr. Mylius repli- cirt³⁾, meine Arbeit sei ihm nur aus der Tagespresse⁴⁾ bekannt ge- wesen. Indem ich darauf verzichte, auf die erwähnte Arbeit einzu- gehen, kann ich doch nicht umhin darauf hinzuweisen, dass sich meine guten Versuchsobjecte 4 Jahre hindurch unverändert erhalten haben, während das Resultat der mit obigen Aetherarten gefüllten Libellen des Hrn. Dr. Mylius, die nach dessen eigener Angabe erst im letzten Winter hergestellt sind, noch zu erwarten ist.

686. A. Dittrich und C. Paal: Ueber zwei neue γ -Ketonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

[Eingegangen am 18. December.]

Vor ungefähr 3 Jahren hat der Eine⁵⁾ von uns eine Synthese von Oxythiophen- und Thiophenderivaten aus solchen γ -Ketonsäuren

aufgefunden, in denen der Atomcomplex $-\text{CO}-\overset{|}{\text{CH}}-\overset{|}{\text{CH}}-\text{CO}-$ enthalten ist. In der Folge wurden aus der ziemlich beschränkten Zahl der bekannten γ -Ketonsäuren einige auf ihr Verhalten gegen die Sulfide des Phosphors geprüft: So Lävulinsäure, Benzoylisobornstein- säure und Benzoylpropionsäure [Paal und Kues⁶⁾], α -Methylävulin- säure [Zelinsky⁷⁾], β -Methylävulinsäure [Paal und Päsche⁸⁾],

¹⁾ Zeitschrift für Instrumentenkunde d. J. Augustnummer, S. 267.

²⁾ Deutsche Chemikerzeitung 1888, No. 37.

³⁾ Deutsche Chemikerzeitung 1888, No. 41.

⁴⁾ »Post«, 21. Juni d. J.

⁵⁾ Diese Berichte XIX, 551.

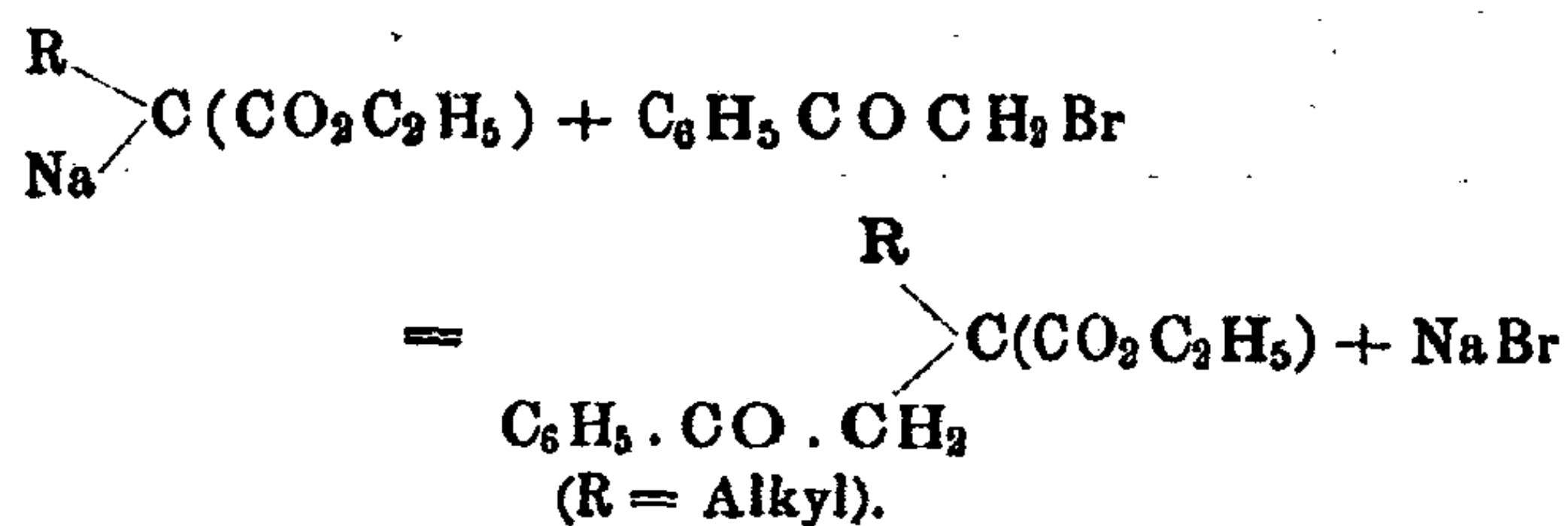
⁶⁾ Diese Berichte XIX, 555, 3141.

⁷⁾ Diese Berichte XX, 2017.

⁸⁾ Diese Berichte XX, 2557.

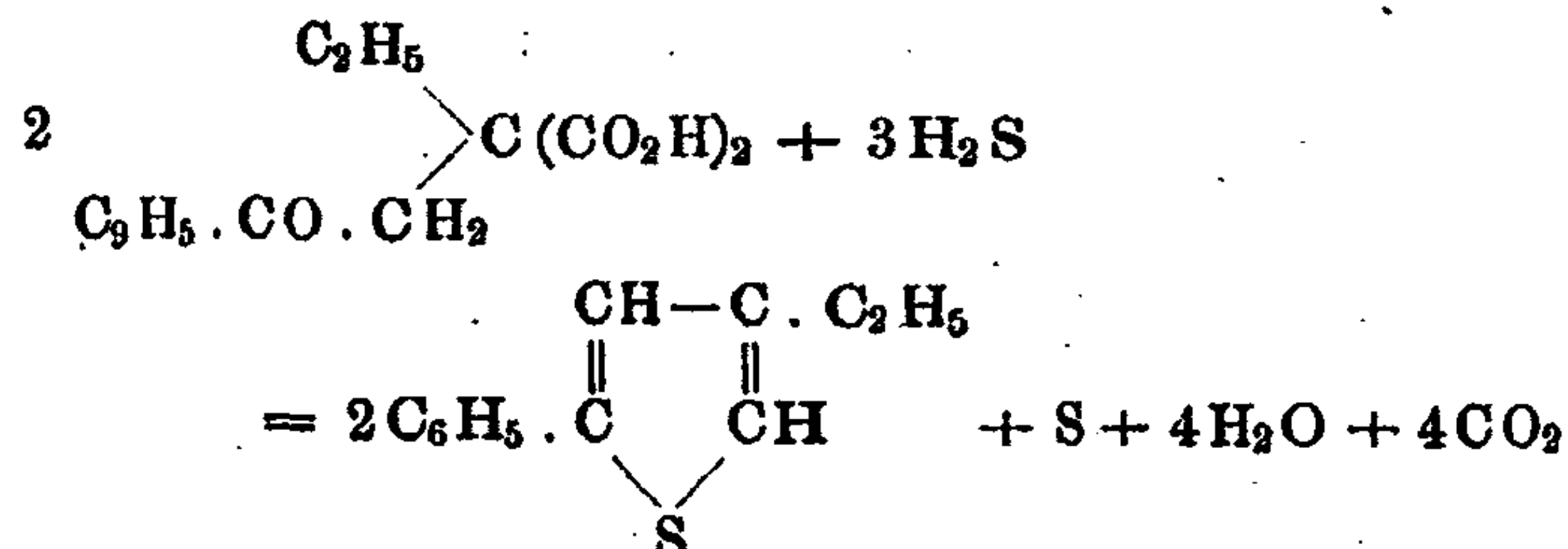
Grünwald¹⁾], α - β -Dimethylävalinsäure [Zelinsky²⁾] und α -Phenylävalinsäure [Paal und Püschel³⁾]. Alle diese Säuren lieferten ohne Ausnahme die entsprechenden Thiophene.

Die schon erwähnte β -Benzoylisobersteinsäure entsteht, wie C. A. Bischoff⁴⁾ gezeigt hat, durch Einwirkung von Bromacetophenon (Phenacylbromid) auf Natriummalonsäureester. Es war zu erwarten, dass durch Behandlung der Natriumverbindungen von monoalkylsubstituirten Malonsäureestern mit Phenacylbromid eine Reihe neuer Alkylabkömmlinge der Benzoylisobersteinsäure nach folgender Gleichung entstehen würden:



In der That gelangten wir durch Umsetzung von Natriumäthylmalonsäureester mit Bromacetophenon⁵⁾ zum β -Benzoyl- α -äthylisobersteinsäureester, aus diesem durch Verseifung zur freien Säure, die beim Erhitzen in β -Benzoyl- α -äthylpropionsäure und Kohlendioxyd zerfällt.

Beim Erhitzen der beiden Ketonsäuren resp. ihrer Natriumsalze mit Phosphorpentasulfid entstand, wie vorauszusehen war, das 1-3-Phenyläthylthiophen.



Leider war die Ausbeute an diesem Körper eine so geringe, dass eine genauere Untersuchung unterbleiben musste.

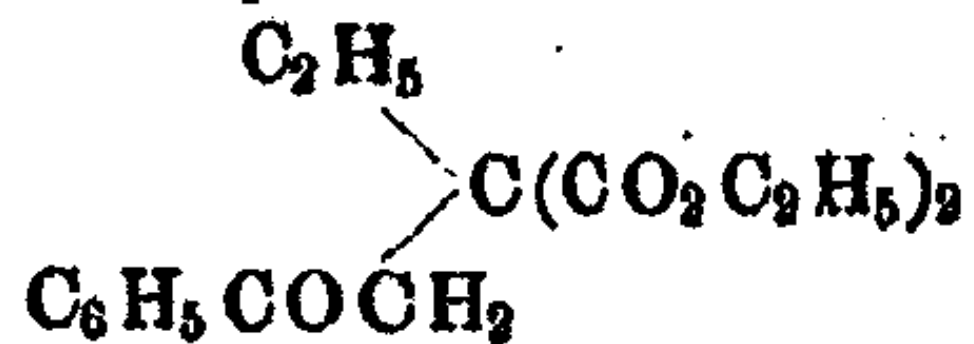
¹⁾ Diese Berichte XX, 2585.

²⁾ V. Meyer, Thiophengruppe, pag. 59 und Diese Berichte XX, 2025.

³⁾ loc. cit.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 1044.

⁵⁾ Ueber die Producte der Einwirkung von Chloraceton auf Natriumäthylmalonsäureester hoffe ich demnächst berichten zu können. P.

β -Benzoyl- α -äthylisobornsteinsäureäther,

(Phenacyläthylmalonsäureäther).

Wir versuchten Anfangs diesen Ester durch Einwirkung von Bromacetophenon auf die alkoholische Lösung des Natriumäthylmalonsäureesters darzustellen. Das Reactionsproduct stellte ein dickes Oel dar, aus dem sich bei längerem Stehen geringe Mengen eines bromhaltigen Körpers in kleinen Nadeln abschieden. Bei der Verseifung des Oels mit alkoholischem Kali bildete sich, neben geringen Mengen der gesuchten Benzoyläthylisobornsteinsäure (ungefähr 4—6 pCt. der Theorie), der Hauptmenge nach eine in Wasser leicht lösliche, krystallisirte Säure, ausserdem in nicht unbeträchtlicher Quantität ein in wässrigem, kohlensaurem Alkali unlösliches Harz.

Die wasserlösliche Säure krystallisirt aus heissem Benzol in prächtigen, seidenglänzenden flachen Nadeln, die bei 111—112° schmelzen und dabei in Buttersäure und Kohlensäure zerfallen. Die Säure ist mithin identisch mit der Aethylmalonsäure.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$
C	45.19	45.45 pCt.
H	6.03	6.06 „

Die Reaction ist also nur zum geringsten Theil in der erwünschten Weise verlaufen. Weit besser gestaltet sich das Resultat bei Anwendung von Aether statt Alkohol: Die berechnete Menge Natrium (in Drahtform) wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Aether übergossen (4—5fache Menge vom Volum des anzuwendenden Aethylmalonsäureäthers) und dann unter guter Kühlung der Ester in kleinen Antheilen zugegossen. Bald beginnt die Ausscheidung der Natriumverbindung in kleinen weissen Nadelchen. Nach 1—2stündigem Erwärmen ist die Umsetzung beendet. Hierauf wurde das Phenacylbromid eingetragen, wobei zur Mässigung der Reaction, die sich in wenigen Minuten vollzieht, gekühlt werden muss. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben, getrocknet und das Lösungsmittel abdestillirt. Der neue Ester hinterbleibt als gelbliches, dickflüssiges Oel von schwach ätherischem Geruch, das sich völlig bromfrei erwies.

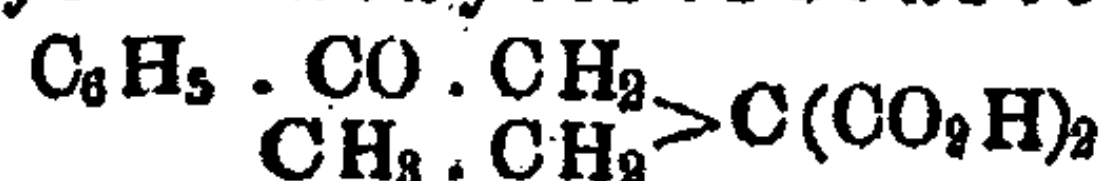
Gunz rein und farblos erhielten wir den Ketonsäureäther durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Benzoyläthylisobornsteinsäure (s. u.).

Die auf die eine oder andere Art dargestellte Verbindung konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Sie löst sich in den

meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und destillirt, selbst im luftverdünnten Raum, nur unter starker Zersetzung.

Gefunden			Ber. für $C_{17}H_{22}O_6$
I.	II.		
Ausgangsproduct	Aus Benzoyläthylisobornsteinsäure		
C 66.36	66.42		66.66 pCt.
H 7.34	7.36		7.19 "

β -Benzoyl- α -äthylisobornsteinsäure,



(Phenacyläthylmalonsäure).

Trägt man den vorstehend beschriebenen Ester in concentrirtes, überschüssiges alkoholisches Kali ein, so scheidet sich das Kaliumsalz der neuen Ketonsäure nach und nach aus, bis zuletzt die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelt wird. Die Verseifung wird zweckmässig durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Durch Absaugen und Waschen mit Alkoholäther lässt sich das Reactionsproduct leicht in reinem Zustande erhalten. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes scheidet sich die Säure anfangs in feinen Oeltröpfchen ab, die bald krystallinisch erstarren. Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge enthält noch geringe Mengen des Kaliumsalzes gelöst. Durch Zusatz von Wasser, Verdampfen des überschüssigen Alkohols und Aethers, Filtriren und Ansäuern der alkalischen Lösung gelingt es, die letzten Reste der Säure in Form eines langsam erstarrenden Syrups abzuscheiden, der zur weiteren Reinigung 1—2 Mal mit Sodalösung aufgenommen, filtrirt und wieder gefällt wird.

Die Benzoyläthylisobornsteinsäure ist fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in heissem Wasser und Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Chloroform. Aus den meisten Lösungsmitteln krystallisirt sie in Form feiner weisser Nadelchen oder in langgestreckten Blättern. Aus Chloroform-Ligroin scheidet sie sich bei langsamer Verdunstung in ziemlich grossen, kreuzförmig angeordneten vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche aus, die Krystall-Chloroform enthalten und beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit verwittern.

Die Säure schmilzt bei 150° , indem sie dabei in Benzoyläthylpropionsäure und Kohlensäure zerfällt. Gegen concentrirte Schwefelsäure erwies sich die Substanz sehr beständig, nach halbstündigem Erwärmen der schwefelsauren Lösung auf dem Wasserbade konnte der grösste Theil der Säure unverändert zurückgewonnen werden.

Phosphorpentachlorid verwandelt sie in das durch Wasser leicht zerlegbare Dichlorid.

	I.	Gefunden II.	III. Nach Behandlung mit conc. H ₂ SO ₄	Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₅
C	62.24	62.09	62.81	62.40 pCt.
H	5.61	5.78	5.68	5.60 »

Das Ammoniumsalz, C₁₃H₁₂O₅(NH₄)₂, scheidet sich beim Concentriren der wässerigen Lösung amorph ab; auf Zusatz von Wasser tritt theilweise Dissociation ein.

Das Kaliumsalz, C₁₃H₁₂O₅K₂, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Das Calciumsalz, C₁₃H₁₂O₅Ca · H₂O, dargestellt durch Kochen der Säure mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Kalk, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen.

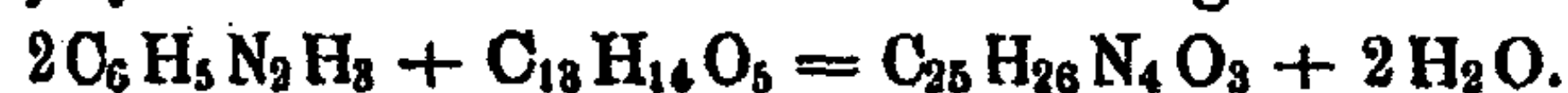
	Gefunden	Ber. für C ₁₃ H ₁₂ O ₅ Ca · H ₂ O
H ₂ O	6.52	6.12 pCt.
Ca	13.72	13.89 »

Das Silbersalz ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in grossen, lichtbeständigen Blättern.

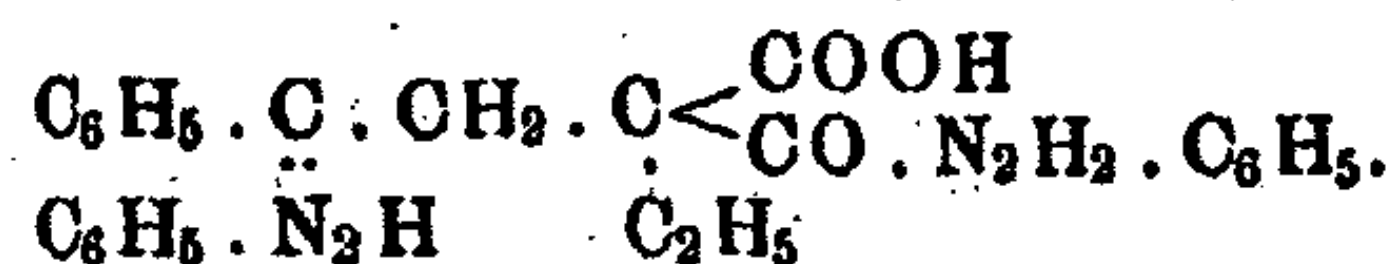
Diäthylester (s. o.).

Hydrazon der Benzoyläthylisobornsteinsäure, C₂₅H₂₆N₄O₃.

Phenylhydrazin wirkt auf die Säure nach folgender Gleichung ein:



Es treten also zwei Moleküle Hydrazin unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser in die Säure ein. Das neue Hydrazon besitzt noch saure Eigenschaften. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt, so geht es unter Kohlensäureabspaltung in eine Substanz über, die sich weder in ätzendem, noch in kohlensaurem Alkali löst. Dieses Verhalten berechtigt zu der Annahme, dass das eine Molekül Phenylhydrazin unter Wasseraustritt mit einer Carboxylgruppe in Verbindung getreten ist. Dem Hydrazon kommt demnach mit Wahrscheinlichkeit folgende Constitutionsformel zu:



Zur Darstellung dieses Körpers wurde die Lösung der Säure in Eisessig mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit gekocht. Beim Eingiessen der erkalteten Lösung in Wasser schied sich das Hydrazon als krystallinisch erstarrende Masse ab, die zur Reinigung mit Soda-lösung aufgenommen, von unlöslichen Beimengungen abfiltrirt und

wieder ausgefällt wurde. Aus Benzoyl-Ligroin bekamen wir die Substanz in zu Kugeln gruppirten, feinen, weissen Nadelchen vom Schmelzpunkt 132°, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösen und, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, verharzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{26}N_4O_3$
C	69.82	69.77 pCt.
H	5.58	6.05 »
N	13.10	13.02 »

Es gelingt nicht, ein Hydrazon durch Zusammenbringen der Componenten in ätherischer Lösung herzustellen. In diesem Falle scheidet sich, ohne dass Wasserabspaltung eintritt, ein in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103° krystallisirendes Hydrazinsalz aus, das schon durch Wasser zerlegt wird und im Lichte rasch verharzt.

β -Benzoyl- α -äthylpropionsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 > CH \cdot COOH$,
 $CH_3 \cdot CH_2$
 (Phenacyläthylsäure).

Diese Säure entsteht durch Erhitzen der Dicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt. Die beim Erkalten fest werdende Schmelze behandelt man mit Sodalösung, wobei sich alles bis auf eine kleine Quantität einer lactonartigen Substanz löst, filtrirt und fällt die Säure mit verdünnter Schwefelsäure als dickes Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch wird. Sie krystallisirt am besten bei langsamem Eindunsten ihrer Lösungen in Eisessig oder Benzoyl-Ligroin in Form kleiner derber Krystalle, manchmal auch in kleinen Wäzchen, die bei 81—83° schmelzen und nicht unzersetzt destillirt werden können.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$
C	69.56	69.90 pCt.
H	7.27	6.79 »

Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem gelblich gefärbten, nur schwer krystallisirt zu erhaltenden Hydrazon, das in Alkali unlöslich ist.

Das Calciumsalz, $(C_{12}H_{13}O_3)_2 Ca \cdot H_2O$, dargestellt durch Kochen der Säure mit in Wasser vertheiltem Calciumcarbonat und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, bildet schöne, weisse Blätter, unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{13}O_3)_2 Ca \cdot H_2O$
H_2O	4.22	3.84 pCt.
	Gefunden	Berechnet für das wasserfreie Salz
Ca	8.71	8.88 pCt.

Die wässrige Lösung des Kalksalzes wird durch Zink- und Silbersalze flockig gefällt. Die Niederschläge sind auch in heissem Wasser schwer löslich.

Der Aethylester, $C_{12}H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$, wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser und Extraction mit Aether dargestellt. Durch Behandlung des ätherischen Extractes mit Sodalösung, Abheben der ätherischen Schicht und Verdunsten des Lösungsmittels nach vorausgehendem Trocknen bekamen wir den Ester als gelbliches, nicht ganz unzersetzt destillirendes Oel, das auch in einer Kältemischung nicht fest wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{18}O_2$
C	71.58	71.79 pCt.
H	7.80	7.68 »

1-3-Phenyläthylthiophen, $C_6H_5 \cdot C_4H_2S \cdot C_2H_5$.

Die relativ beste Ausbeute an demselben erhielten wir durch Erhitzen des Natriumsalzes der Benzoyläthylpropionsäure resp. des sauren Natriumsalzes der Ketodicarbonsäure mit Phosphorpentasulfid. Durch Destillation im Wasserdampfstrom und nachfolgendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol konnte das Thiophenderivat gereinigt werden und resultirte so in kleinen, weissen Blättchen, die bei ungefähr 40° schmelzen und den charakteristischen Geruch der beiden bekannten Phenylmethylthiophene besitzen.

Leider reichte die zu Gebote stehende Menge nicht zur Analyse aus. Wir mussten uns daher begnügen, durch eine qualitative Prüfung festzustellen, dass die Verbindung reichlich Schwefel enthält und die den Thiophenen eigenthümlichen Farbenreactionen zeigt und zwar mit Isatin und Schwefelsäure kirschroth, mit Phenanthrenchinon, Eisessig und Schwefelsäure intensiv blaugrün.

687. M. Jaffé und H. Levy: Ueber die Glycocolloverbindung der α -Thiophensäure (α -Thiophenursäure) und ihre Entstehung im Thierkörper.

(Eingegangen am 15. December.)

Die grosse Aehnlichkeit, welche die Substanzen der Thiophengruppe in ihrem chemischen Verhalten mit den Benzolderivaten darbieten, veranlasste zuerst Heffter¹⁾, die Einwirkung des thierischen Stoffwechsels auf das Thiophen zu untersuchen. Angesichts der Thatsache, dass Benzol im Organismus oxydirt und als Phenolschwefelsäure ausgeschieden wird, hielt er es möglich, auf diesem Wege zu dem bis dahin noch unbekanntem Hydroxyderivat des Thiophens zu gelangen. Allein es konnte weder Thiophenphenol noch eine gepaarte Verbindung desselben im Harn der mit Thiophen gefütterten Thiere nachgewiesen werden, und es blieb unentschieden, welche Umwandlungen das Thiophen im Körper erfährt.

Wir glaubten, ein befriedigenderes Resultat erwarten zu dürfen, wenn wir statt des Thiophens selbst dessen Carbonsäuren in den Organismus einführten. In der That ergab die Untersuchung, dass die α -Thiophensäure sich ganz ebenso verhält wie die Benzoësäure, dass sie in eine mit Glycocol gepaarte, der Hippursäure analoge Verbindung übergeführt wird. Die isomere β -Thiophensäure ist uns bis jetzt nicht zugänglich gewesen.

Die zu unseren Versuchen dienende α -Thiophensäure wurde aus Acetothiënon durch Oxydation mit übermangansaurem Kalium nach dem Verfahren von Peter²⁾ dargestellt.

Wir erhielten aus 20 g Acetothiënon 9.5 g, bei einer zweiten Darstellung 13 g reine Säure, welche in farblosen, der Benzoësäure sehr ähnlichen Blättchen krystallisirte, bei 126° schmolz und bei weiterem Erhitzen ohne Rückstand sich verflüchtigte.

Die α -Thiophensäure ist völlig ungiftig und wurde Kaninchen in täglichen Quantitäten von 2 g als Natronsalz subcutan injicirt. Die gesammelten Urine wurden in der üblichen Weise verarbeitet, ihr alkoholischer Auszug nach dem Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 3—4 mal mit grösseren Portionen Aether ausgeschüttelt. Die Glycocolverbindung geht vollständig in den letzteren über und scheidet sich nach theilweisem Abdestilliren des Aethers in farblosen Krystallen aus, die durch 1—2maliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden:

¹⁾ Pflueger's Archiv f. d. ges. Physiologie 89, 420 ff.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2645.

Die α -Thiophenursäure ($C_7H_7NSO_3$) krystallisiert aus heissem Wasser in farblosen, wasserhellen, stark lichtbrechenden, dünnen Prismen, welche der Hippursäure sehr ähnlich sind. Sie ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; durch Alkohol wird sie leicht, durch Aether in reinem Zustande sehr schwer gelöst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $171-172^\circ$, bei stärkerem Erhitzen wird sie unter Dunkelfärbung zersetzt.

Elementaranalyse:

1) 0.2774 g gaben 0.4700 g Kohlensäure und 0.1141 g Wasser, entsprechend 45.88 pCt. Kohlenstoff und 4.57 pCt. Wasserstoff.

2) 0.2886 g gaben 17.4 com Stickstoff bei $21^\circ C$. und 766 mm Barometerstand, entsprechend 6.91 pCt. Stickstoff.

3) 0.2059 g gaben (nach der Methode von Carius) 0.2491 g Baryumsulfat, entsprechend 16.6 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_7H_7NSO_3$	Gefunden
C	45.4	45.88 pCt.
H	3.78	4.57 »
N	7.56	6.91 »
S	17.3	16.6 »

Die Spaltung der Thiophensäure mit Salzsäure ergibt, ebenso wie es bei der Pyromykursäure (cf. Jaffé und Oohn, diese Berichte XX, 2311) der Fall ist, in so fern ein unbefriedigendes Resultat, als dabei nur sehr geringe Mengen von Thiophensäure erhalten werden, während das Glycocoll fast quantitativ gewonnen wird. 0.7 g Thiophenursäure gaben nach mehrstündigem Kochen mit Salzsäure 0.125 g Thiophensäure (verlangt 0.476 g), aus welcher ein Silbersalz mit 46.4 pCt. Silber (berechnet 45.9 pCt. Silber) dargestellt wurde.

Dagegen wird die Thiophenursäure beim Kochen mit Barytwasser ganz glatt in ihre Componenten zerlegt. 1.0 g Substanz, mit gesättigter Barytlösung 3 Stunden erhitzt, gab: 0.68 g Thiophensäure und 0.35 g Glycocoll.

Die Formel verlangt 0.69 g Thiophensäure und 0.4 g Glycocoll.

Die Thiophensäure wurde, nachdem der grösste Theil des Baryts durch Kohlensäure entfernt war, dem etwas eingedampften und dann mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat durch Schütteln mit Aether entzogen. Sie schied sich nach Verdunsten desselben in wenig gefärbten Krystallen aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein waren und folgende Eigenschaften besaßen: farblose, dünne Nadeln und Blättchen, stickstofffrei, in Aether leicht löslich, bei 126° schmelzend und bei weiterem Erhitzen ohne Rückstand sublimirend. Ihr Silbersalz, durch Eintragen von Silberoxyd in die heisse wässrige Lösung dargestellt, schied sich beim Erkalten der Lösung in farblosen krystallinischen Massen aus.

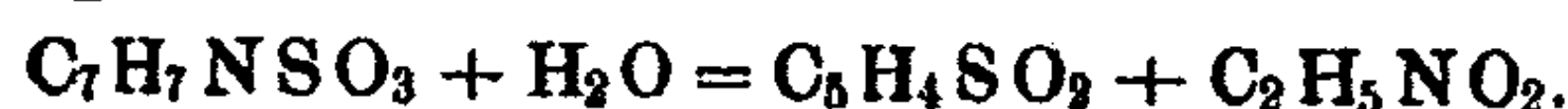
0.3593 g bei 105° getrocknet gaben 0.1662 g Silber = 46.2 pCt. Silber (verlangt 45.9 pCt. Silber).

Zur Darstellung des Glycocolls wurde die von dem Aether getrennte saure Flüssigkeit, nachdem die überschüssige Schwefelsäure durch Barytwasser genau ausgefällt war, auf ein kleines Volumen eingedampft, mit der dreifachen Menge Alkohol und etwas Aether gefällt. Die einmal umkrystallisirten Krystalle besaßen die Eigenschaften des reinen Glycocolls: farblose Prismen von süßem Geschmack, bei circa 170° unter Violettfärbung schmelzend. Mit Kali und Kupfersulfat versetzt färbt sich ihre Lösung tiefblau. Eine Stickstoff-Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2046 g gaben 32.6 cem Stickstoff bei 14.5° C. und 767.5 mm Barometerstand, entsprechend 18.8 pCt. Stickstoff.

Glycocoll, $C_7H_5NO_2$, verlangt 18.7 pCt. Stickstoff.

Die Thiophenursäure zerfällt hiernach beim Erhitzen mit Baryt unter Aufnahme von Wasser in Thiophensäure und Glycocoll nach der Gleichung:



Salze der α -Thiophenursäure.

1. α -Thiophenursaures Silber, $(C_7H_5SNO_3)Ag$. Dasselbe scheidet sich beim Erkalten der mit Silberoxyd oder kohlsaurem Silber versetzten wässrigen Lösung der Thiophenursäure in farblosen, mikroskopischen Nadeln aus. In derselben Form wird es durch Fällung des Ammoniumsalses mit salpetersaurem Silber erhalten. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich und in reinem Zustande lichtbeständig.

0.2251 g gaben 0.0835 g Silber = 37.1 pCt., verlangt 36.9 pCt.

2. α -Thiophenursaures Baryum, $(C_7H_5SNO_3)_2Ba + 2H_2O$. Das Salz wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit Baryt versetzt, nach Einleiten von Kohlensäure das Filtrat auf ein kleines Volumen abdampft und mit Alkohol fällt. Es scheidet sich ein Brei von Krystallen aus, die aus wenig Wasser umkrystallisirt in farblosen, feinen Nadeln anschliessen. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol fast unlöslich.

a) 0.2950 g der lufttrocknen Substanz verloren nach dem Trocknen bei 110° 0.0178 g Wasser = 6.03 pCt., verlangt 6.6 pCt.

b) 0.2772 g bei 110° getrocknet gaben 0.1256 g Baryumsulfat = 26.6 pCt. Baryum, verlangt 27.1 pCt.

3. α -Thiophenursaures Calcium, $(C_7H_5NSO_3)_2Ca + 5(?)H_2O$. Das Salz, durch Kochen der Thiophenursäure mit kohlsaurem Kalk dargestellt, ist in Wasser äusserst leicht löslich und wird durch Fällung der concentrirten Lösung mit Alkohol und Aether in farb-

losen, perlmutterglänzenden Blättchen erhalten. In sehr wenig Wasser gelöst, krystallisirt es in dicken prismatischen Nadeln. Das Salz enthält Krystallwasser, welches aber schon im Exsiccator über Schwefelsäure grösstentheils, bei 100° vollständig entweicht.

a) 0.3966 g lufttrocken gaben beim Erhitzen auf 105° 0.0702 g Wasser = 17.7 pCt., verlangt für 5H₂O = 18.07 pCt.

b) 0.2231 g bei 105° getrocknet, gaben 0.0744 g Calciumsulfat = 9.8 pCt. Calcium, verlangt 9.8 pCt.

Königsberg i./Pr., den 14. December 1888.

Medicinisch-chemisches Laboratorium.

638. M. Jaffé und Rud. Cohn: Ueber das Verhalten des Furfurols im Stoffwechsel der Hühner.

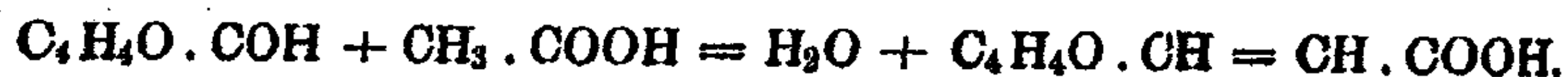
(Eingegangen am 15. December.)

Im Jahrgang XX dieser Berichte, S. 2311 haben wir die Resultate unserer Untersuchungen über das Verhalten des Furfurols im Stoffwechsel der Säugethiere mitgetheilt. Wir hatten gefunden, dass das Furfurol im Organismus von Kaninchen und Hunden durch Oxydation zu Brenzschleimsäure und Paarung mit Glycocol in eine der Hippursäure vollkommen analoge Säure umgewandelt wird, welcher wir den Namen Pyromycursäure beilegte. Dieselbe wird bei Kaninchen als Salz, bei Hunden in einer schön krystallisirenden Verbindung mit Harnstoff ausgeschieden.

Ausserdem erhielten wir aus dem Harn der mit Furfurol gefütterten Thiere in geringeren Mengen ein Derivat, welches sich als Furfuracrylsäure, d. h. mit Glycocol verbundene Furfuracrylsäure herstellte. Diese Verbindung ist möglicherweise das Hauptumwandlungsproduct des Furfurols, wird aber im Organismus zu einem grossen Theile weiter oxydirt und erscheint im Harn nur in den geringen Quantitäten, welche der Oxydation entgehen.

Als wir Kaninchen Furfuracrylsäure, die nach der Methode von Baeyer dargestellt war, in Portionen von ca. 6 g darreichten, gewannen wir aus dem Harn kaum 0.5 g einer Glycocolverbindung, welche mit der nach Furfurolfütterung erhaltenen vollkommen identisch war, ausserdem noch ca. 2 g Pyromycursäure. Der grössere Theil der Furfuracrylsäure, ca. 60—70 pCt., war völliger Zerstörung anheimgefallen.

Die Entstehung der Furfuracrylsäure aus Furfurol kann nur durch die Annahme erklärt werden, dass entsprechend der Perkin'schen Reaction die Aldehydgruppe des letzteren irgendwo im Organismus mit dem Atomcomplex der Essigsäure, oder einer anderen Acetylverbindung, unter Austritt von Wasser in Reaction tritt:



Durch diese Reaction wird die Existenz einer bis dahin unbekannt, im Thierkörper wirksamen Synthese bewiesen, welche, wie wir bereits in unserer ersten Mittheilung hervorhoben, vielleicht geeignet ist, die Entstehung der Harnsäure, welche jetzt fast allgemein als ein Derivat der Acrylsäure aufgefasst wird, unserm Verständniss näher zu führen.

Von diesem Gesichtspunkte aus erschien es uns von Interesse, das Verhalten des Furfurols im Stoffwechsel derjenigen Thiere zu studiren, welche sich durch besonders reichliche Production von Harnsäure auszeichnen. Wir wählten Hühner als Versuchsobjecte und brachten ihnen das Furfurol in wässriger Lösung, ca. 0.5—1.0 g im Laufe des Tages, theils per os, theils subcutan bei. Leider sind diese Thiere gegen Furfurol ausserordentlich empfindlich und gehen mit wenigen Ausnahmen schon in den ersten Tagen der Fütterungsreihe zu Grunde, so dass für die Untersuchung der Stoffwechselproducte ausreichendes Material nur sehr schwer zu gewinnen war.

Die gesammelten Excremente der Hühner wurden auf dem Wasserbade getrocknet, mit heissem Alkohol extrahirt, letzterer nach dem Abkühlen filtrirt, verdunstet, der harzartige Rückstand mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und mit oft erneuten Portionen Aether ausgeschüttelt. Aus der mit diesem Lösungsmittel erschöpften sauren wässrigen Flüssigkeit schieden sich nur geringe Mengen einer schwarzen, humusähnlichen Substanz aus.

Es sei vorausgeschickt, dass es uns trotz zahlreicher Bemühungen nicht gelungen ist, Furfuracrylsäure oder eine ihr verwandte Verbindung aus den Excrementen zu isoliren, obgleich eine derartige Substanz darin enthalten zu sein schien; wenigstens zeigten die Aetherextracte auf Zusatz concentrirter Salzsäure manchmal die für Furfuracrylsäure charakteristische Grünfärbung.

Wir gedenken späterhin auf die Frage zurückzukommen, ob Acrylverbindungen bei Hühnern nach Furfurolfütterung überhaupt entstehen, ob dieselben nach ihrer Entstehung alsbald zerfallen, oder vielleicht zur Bildung von Substanzen verwandelt werden, die der Harnsäure analog sind.

In den Aetherextracten der Excremente wurden bis jetzt folgende Derivate nachgewiesen:

1. Reichliche Mengen von Brenzschleimsäure.

2. Eine gepaarte Säure von der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_2O_6$, für welche wir den Namen Pyromucinornithursäure vorschlagen, weil sie vollkommen der nach Einführung von Benzoësäure im Hühnerorganismus entstehenden Ornithursäure entspricht (cf. Jaffe, diese Berichte X, 1925). Die letztere zerfällt beim Kochen mit Säuren unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in 2 Moleküle Benzoësäure und 1 Molekül Ornithin, eine starke Base von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_2O_2$ (Diamidovaleriansäure?), welche mit einwerthigen Säuren neutrale und saure Salze bildet. In gleicher Weise lässt die Pyromucinornithursäure sich in 2 Moleküle Brenzschleimsäure und 1 Molekül Ornithin spalten.

1. Die Brenzschleimsäure lässt sich ziemlich leicht rein gewinnen. Man verdunstet die von der zuerst beim Einengen der Aetherauszüge sich ausscheidenden Pyromucinornithursäure abgeossenen Mutterlaugen, saugt die reichlich sich absetzenden Krystalle auf Thonplatten ab und krystallisirt sie aus heissem Petroleumäther, schliesslich aus heissem Wasser um. Die so gewonnene Substanz krystallisirt in farblosen, in Wasser ziemlich leicht löslichen Blättchen, ist stickstofffrei, schmilzt bei 132° und sublimirt bei weiterem Erhitzen vollständig. Das daraus dargestellte Silbersalz zeigt den dem brenzschleimsauren Silber entsprechenden Silbergehalt.

0.1179 g Substanz gaben 0.0576 g Silber = 48.8pCt. (verl. für $C_5H_3AgO_3$: Ag = 49.3 pCt.).

2. Die Pyromucinornithursäure. Diese Verbindung wird den angesäuerten Extracten der Excremente durch Schütteln mit Aether nur schwer und unvollkommen entzogen und scheidet sich nach theilweisem Verdunsten des Aethers zunächst als dicke, ölige Flüssigkeit aus. Ihre Reindarstellung gelingt nur äusserst schwierig, da ihr auf das Hartnäckigste eine Verunreinigung anhaftet, welche ihren Uebergang in den festen Zustand verhindert und weder durch die Anwendung von Thierkohle, noch durch Fällung mit neutralen und basischem Bleiacetat, Kochen mit Kalkmilch u. dergl. m. beseitigt werden kann. Am schnellsten, wenn auch mit bedeutenden Verlusten, gelangt man zum Ziele, wenn man auf die ersten Aetherauszüge, durch welche jene Verunreinigung grösstentheils entfernt wird, ganz verzichtet und nur etwa den dritten bis zehnten Auszug zur Darstellung benutzt. Nach Erschöpfung mit Aether kann schliesslich noch ein geringer Rest durch Schütteln mit Essigäther extrahirt werden. Die aus diesen Lösungen sich gleichfalls ölig abscheidende Substanz wird, mit etwas destillirtem Wasser übergossen, nach mehrtägigem Stehen fest und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder besser noch aus heissem verdünntem Alkohol rein gewonnen.

Die reine Pyromucinornithursäure hat folgende Eigenschaften: sie krystallisirt in sehr kleinen, farblosen Nadeln oder kurzen dünnen

Prismen, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich; durch Alkohol wird sie leicht, durch Aether schwer, leichter durch Essigäther gelöst. Sie ist frei von Krystallwasser, schmilzt bei 186° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen unter Auftreten eines acroleinähnlichen stechenden Geruches.

Die Analyse der bei 105° getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

I. 0.1762 g Substanz gaben 0.3594 g Kohlensäure = 55.62 pCt. Kohlenstoff und 0.0804 g Wasser = 5.07 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1004 g gaben 8.0 ccm Stickstoff bei 15° und 765 mm Barometerstand, entsprechend 9.38 pCt. Stickstoff.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_6$	Gefunden
C 56.25	55.62 pCt.
H 5.0	5.07 »
N 8.75	9.38 »

Mit concentrirter Salzsäure erhitzt bleibt die Pyromucinornithursäure farblos, sie zerfällt dabei in Brenzschleimsäure und Ornithin, jedoch erwies es sich, ebenso wie es bei der Pyromycursäure der Fall war, vortheilhafter, die Spaltung mittelst starken Barytwassers vorzunehmen.

0.5 g Pyromucinornithursäure wurden mit concentrirter Lösung von Aetzbaryt einige Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, nach dem Erkalten der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, das eingeengte Filtrat durch Salzsäure angesäuert und mit Aether extrahirt. Die von dem Aether getrennte wässrige Flüssigkeit wurde, nachdem der Rest des Baryts durch Schwefelsäure genau ausgefällt war, zur Gewinnung des salzsauren Ornithins auf dem Wasserbade abgedampft.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieben Krystalle zurück, die die Eigenschaften der Brenzschleimsäure zeigten; sie waren stickstofffrei, schmolzen (in noch nicht völlig reinem Zustande) bei 131° und sublimirten vollständig. Das daraus dargestellte Silbersalz enthielt 48.7 pCt. Silber (brenzschleimsaures Silber verlangt 49.3 pCt.). Die Menge der bei der Spaltung erhaltenen Brenzschleimsäure betrug 0.35 g (berechnet 0.35 g).

Die Lösung des salzsauren Ornithins wurde durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser von überschüssiger Salzsäure befreit, der syrupöse Rückstand in wenig Wasser gelöst, mit verdünntem Ammoniak neutralisirt und mit dem mehrfachen Volumen Alkohol und etwas Aether versetzt.

Es schieden sich alsbald farblose, mikroskopische Blättchen aus, deren Menge nach dem Trocknen 0.21 betrug (berechnet 0.26 g). Sie wurden durch mehrmaliges Auflösen in wenig Wasser und Fällung mit Alkohol und Aether umkrystallisirt und ergaben bei der Analyse

den dem neutralen salzsauren Ornithin, ($C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$), entsprechenden Chlorgehalt.

0.1392 g gaben 0.1166 Chlorsilber = 20.7 pCt. Cl.

Ber. für $C_5H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 21.2	20.7 pCt.

Die Lösung des Salzes reagirt neutral und entwickelt bei schwachem Erwärmen mit Natronlauge den für das Ornithin charakteristischen spermaähnlichen Geruch.

Die Pyromucinornithursäure zerfällt also bei der Spaltung mit Barytwasser ganz glatt in 2 Mol. Brenzschleimsäure und 1 Mol. Ornithin nach der Formel:



Diese Formel verlangt für 0.5 g Pyromucinornithursäure

Brenzschleimsäure	0.35	gef. 0.35 g
salzs. Ornithin	0.26	» 0.21 »

Die Schwierigkeit, grössere Mengen der Säure rein darzustellen, hat uns bisher ein genaueres Studium ihrer Salze unmöglich gemacht. Wir hoffen über dieselben in einer späteren Publication berichten zu können.

Königsberg i/Pr. Medicin. chemisches Laboratorium.

639. E. Luck: Bemerkung zur Abhandlung von G. Dacomo über Filixsäure.

(Eingegangen am 17. December.)

In dem Hefte No. 14 der diesjährigen Berichte veröffentlicht G. Dacomo einen Aufsatz über Filixsäure, welcher mich zwingt verschiedene seiner Angaben, soweit sie sich auf neue Arbeiten über diesen Gegenstand beziehen, zu berichtigen. Zunächst muss ich mein Bedauern darüber aussprechen, dass Hr. Dacomo die allgemein als nothwendig erkannte und auch befolgte Regel, sich bei Orientirung über Arbeiten Anderer an die Originalaufsätze zu halten, ausser Augen gelassen hat. Er würde, wenn er meine Abhandlung, die 1851 in den Jahrbüchern für practische Pharmazie erschien und in dem chemischen

Centralblatt 1851 S. 657 u. s. w. abgedruckt wurde, gelesen hätte¹⁾, verschiedenes Unrichtige aus seinem Aufsätze ferngehalten haben. Statt dessen entnahm Hr. Daccomo seine Kenntnisse über meine Arbeiten nur einer kurzen Notiz in Liebig's Annalen von 1845 und dem Jahresberichte von 1851.

Ich bemerke zunächst, dass die im Jahre 1845 in Liebig's Annalen erschienene Notiz ganz ohne mein Wissen und Willen veröffentlicht worden war. Die kleine Arbeit war in einem solchem Zustande der Nichtvollendung, dass ich die darin behandelten Körper nur mit den Buchstaben a. b u. s. w. bezeichnete und hervorhob, dass die Analysen wiederholt werden müssten. Ich kann daher nur die Vertretung der sechs Jahre später erschienenen Arbeit, welche Hr. Daccomo todschweigt, übernehmen. In Bezug auf diese sei jedoch erwähnt:

1. Dass die zur Analyse verwendete Filixsäure vollkommen rein und aus Aether umkrystallisirt, rhombische mikroskopische Blättchen darstellte.

2. Die mit chromsaurem Blei ausgeführten Analysen der über Schwefelsäure unter der Luftpumpe getrockneten Substanz ergab:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
C	63.84	63.57	64.55	64.78	64.18
H	6.45	6.47	6.54	6.30	6.44

Dagegen findet Hr. Daccomo:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel
C	63.68	63.47	64.45	63.73	64.12	63.68	64.11	63.72	63.72	63.85
H	6.42	6.38	6.48	6.61	6.67	6.44	6.50	6.88	6.33	6.52

Ueberblickt man nun diese Kohlenstoffbestimmungen, so ergibt sich sowohl aus den Analysen von Daccomo als auch aus den meinigen, dass dieselben zum Theil stark differiren und dass die Filixsäure eine schwierig verbrennende Substanz ist. Die Mittelzahlen stimmen jedoch beiderseits ziemlich gut überein, denn es fand

	Daccomo:	Luck:
C	63.85	64.18 pCt.
H	6.52	6.44 »

Aus letzteren Zahlen und unter weiterer Controlle durch die Blei-Verbindung habe ich in der Abhandlung vom Jahre 1851 für die Filixsäure die Formel $C_{26}H_{15}O_9$ abgeleitet (Kohlenstoff = 75, Sauerstoff = 100, wie die Aequivalentzahlen damals allgemein üblich waren).

¹⁾ Sollte Hr. Daccomo nicht den Aufsatz im Original oder den Auszug im chemischen Centralblatt, welcher letzterer in den analytischen Zahlen jedoch vielfache Druckfehler enthält, aufreiben können, so stelle ich demselben einen Separatabdruck zur Verfügung.

Wie und durch wen nun diese meine Formel in die den späteren verdoppelten Atomgewichten für Kohlenstoff und Sauerstoff entsprechende Formel $C_{13}H_{15}O_5$ umgewandelt worden ist, vermag ich nicht zu sagen, ebenso wenig wo Hr. Dacomo diese verstümmelte Formel gefunden hat. Jedenfalls habe ich für dieselbe keine Verantwortung zu tragen; sie ist vollständig willkürlich erfunden. Wenn man den von mir im Jahre 1851 aufgestellten Ausdruck der Analysen: $C_{26}H_{30}O_9$ in die jetzige Schreibweise übersetzt, so erhält man zunächst $C_{13}H_{15}O_{4,5}$ und hieraus durch Verdoppelung die Formel $C_{26}H_{30}O_9$, welcher Ausdruck meiner älteren Formel im neuen Gewande entsprechen würde. Dieselbe erfordert 64.2 pCt. Kohlenstoff, während ich im Mittel 64.18 pCt. gefunden habe.

3. Betreffend die Schmelzpunktsdifferenz habe ich beizufügen, dass neue Bestimmungen mit reinster Substanz nun einen Schmelzpunkt von $184.5^{\circ} C.$ gaben, dass jedoch, wenn man die Filixsäure erst schmilzt und wieder erkalten lässt, sie nicht mehr einen scharfen Schmelzpunkt hat, sondern schon bei circa 130° anfängt zu sintern, und bei $150-160^{\circ}$ ganz geschmolzen ist. In Liebig's Laboratorium war es früher üblich, bei Schmelzpunktbestimmungen die vorher geschmolzene Substanz in das Capillarröhrchen eintreten zu lassen, und da ich dieses Verfahren s. Z. anwandte, ist der zu niedrig gefundene Schmelzpunkt erklärlich.

Soviel über das was, in Dacomo's Aufsätze irrthümlich und entstellt als von mir herrührend angeführt ist.

Auf weitere Polemik über die Constitution der Filixsäure will ich mich nicht einlassen, umsoweniger als ich dieses gefährliche Feld seiner Zeit nicht betreten habe.

Nur das möchte ich bemerken, dass ich aus der von Dacomo erhaltenen Phtalsäure nicht den Schluss ziehen möchte, es sei die Filixsäure ein Derivat des Oxynaphtochinons. Denn man kann Phtalsäure durch Oxydation einer grossen Anzahl von organischen Verbindungen erhalten, welche letztere in gar keinem Zusammenhang mit Oxynaphtochinon oder überhaupt mit Naphtalinderivaten stehen. Solange demnach aus Oxynaphtochinon nicht synthetisch Filixsäure oder aus dieser auf analytischem Wege Oxynaphtochinon dargestellt werden kann, halte ich die Betrachtung der Filixsäure als Isobuttersäureester des Oxynaphtochinons für mehr als kühn.

Ebenso möchte ich vor der Hand noch bezweifeln, ob die von Dacomo dargestellten sogenannten Aether und Ester der Filixsäure in der That solche Zusammensetzung haben. Diese Verbindungen könnten auch alkylisirte Filixsäuren sein, welche mit den entsprechenden Estern isomer sind. Behandlung mit verdünnten Alkalien in der Kälte dürfte die Entscheidung geben.

Bezüglich der Constitution der Filixsäure glaube ich nicht fehlzugehen, wenn ich dieselbe als ein Anhydrit betrachte. Es erklärt sich dann die Thatsache, dass bei Entstehung mancher ihrer Verbindungen ein Wasser eintritt, wie es z. B. bei dem Bleisalze der Fall ist.

Aschaffenburg, den 13. December 1888.

E. Lueck.

640. Otto N. Witt: Reductionsproducte aus Azofarbstoffen der Naphtalinreihe.

[Erste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. December 1888 vom Verfasser.)

Bei der ausserordentlich grossen Zahl von Azofarbstoffen, welche allmählich durch Verwendung der verschiedenen Sulfosäuren der Naphtylamine und Naphtole der Technik zugänglich geworden sind, wird die Unterscheidung dieser Farbstoffe unter sich immer schwerer und schwerer. Die üblichen Unterscheidungsmerkmale — Färbung mit concentrirter Schwefelsäure, Form und Löslichkeit der Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalze — reichen häufig nicht mehr aus und lassen uns namentlich bei der Prüfung neu auftretender Farbstoffe meist völlig im Stich. Gerade die Frage nach den Componenten solcher neuen Azofarbstoffe wird aber der Farbentechniker ganz besonders häufig zu beantworten haben. Zu ihrer Entscheidung kann er sich nur einer allgemeinen Untersuchungsmethode bedienen, der Spaltung des Azokörpers durch Reduction. Dabei wird bekanntlich der beim Aufbau des Azokörpers in Form von Diazoverbindung angewandte Component in Gestalt des zugehörigen Amins zurückgewonnen, während der andere Component um die Amidogruppe bereichert, aus dieser Reduction hervorgeht. Es wird somit stets neben dem ursprünglich zur Diazotirung verwandten Amin ein Amidophenol oder Diamin gewonnen werden, je nachdem man die Diazoverbindung mit einem Phenol oder einem Amin vereinigte. Die Identificirung der angewandten Diazoverbindung wird stets eine sehr leichte Aufgabe sein. In der That war auch im Anfang der Azofarbenindustrie, als man noch durch Anwendung immer neuer Diazoverbindungen Mannigfaltigkeit in die erzielten Farbstoffe zu bringen suchte, nichts leichter, als jeden neuen Azofarbstoff auf seine Muttersubstanzen zurückzuführen. Ganz anders aber gestaltete sich das

Verhältnisse, als man begann, durch Herstellung der verschiedensten isomeren Naphtylamin- und Naphtol-, Mono- und Disulfosäuren die Variation in das zweite Glied des Azokörpers zu verlegen. Die Identification ist nun bei weitem schwerer geworden. Denn abgesehen davon, dass die Isolirung der bei der Reduction gebildeten Amidonaphtol- und Naphtylendiaminsulfosäuren von vornherein schwieriger erscheinen musste, als die des zurückgebildeten Amins, war man ausserdem bei dem fast vollständigen Mangel irgend welcher Literaturangaben über diese bei der Reduction entstehenden Sulfosäuren ausser Stande, zu entscheiden, welcher ursprünglich angewandten Substanz ein solches aus dem Reductionsproducte eines Azokörpers isolirtes Product entspräche. Die Rückbildung desselben aber in die ursprünglich angewandte Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäure durch Wiederabspaltung der nachträglich hineingebrachten Amidogruppe ist in fast allen Fällen völlig ausgeschlossen.

Die Literaturangaben über derartige Producte sind äusserst dürftig. Sie beschränken sich auf eine Angabe Meldola's über die aus der Schäffer'schen β -Naphtolmonosulfosäure hervorgehende Amidonaphtolsulfosäure¹⁾, welche von Griess bestätigt wurde²⁾; ferner auf eine Mittheilung³⁾ von Griess über das Reductionsproduct aus den Farbstoffderivaten der β -Naphtol- α -disulfosäure (Disulfosäure R des D. R.-P. No. 3229, Meister, Lucius und Brüning), welche, wie ich weiter unten zeigen werde, unrichtig ist. Endlich habe ich selbst die aus den Naphthionsäurefarbstoffen (Congoroth u. s. w.) durch Reduction hervorgehende Orthonaphtylendiaminsulfosäure zur Darstellung eines für diese Farbstoffe charakteristischen Azinkörpers³⁾ benutzt. Es ist also, mit Ausnahme der Meldola'schen Amidonaphtolmonosulfosäure kein einziger hierher gehöriger Körper in reinem Zustande abgeschieden worden. Die theils wirklich vorhandene, theils auch nur vermuthete Zersetzlichkeit derartiger Producte scheint bisher von ihrem Studium abgehalten zu haben.

Da indessen, wie ich oben gezeigt habe, die Kenntniss dieser Substanzen für die Technik mehr und mehr zum Bedürfnisse geworden ist, so habe ich die systematische Darstellung und Untersuchung derselben in Angriff genommen. Es hat sich dabei gezeigt, dass die gesuchten Körper, wenn auch zum Theil recht vergänglicher Natur, immerhin in reinem Zustande abgeschieden und analysirt werden können, wenn man die zur Abscheidung und Reinigung derselben angewandten Methoden der Natur der Substanzen anpasst, namentlich auch die im allgemeinen für die Reduction von Azofarbstoffen be-

¹⁾ Meldola, Journ. Chem. Soc. 1881, I, 47. — Diese Berichte XIV, 532.

²⁾ Griess, diese Berichte XIV, 2042.

³⁾ Witt, diese Berichte XIX, 1719.

liebten Zinkstaubreduktionen vermeidet. Die Hauptschwierigkeit einer derartigen Untersuchung, die Beschaffung grösserer Mengen von zuverlässig reinen Ausgangsmaterialien ist durch die grosse Freundlichkeit der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin beseitigt worden, welche auf meine Bitte eine sehr grosse Anzahl von derartigen Substanzen eigens zu diesem Zwecke dargestellt hat, wofür ich der genannten Firma auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage. Auch Herrn Dr. Leo Gans in Frankfurt a/M. bin ich für Ueberlassung der der Firma L. Cassella & Co. patentirten β -Naphtol- und β -Naphtylaminsulfosäuren F sowie der β -Naphtol- γ -disulfosäure zu grossem Danke verpflichtet.

Nachfolgend sollen zunächst die an Derivaten des β -Naphtols und β -Naphtylamins gewonnenen Resultate beschrieben werden, wobei ich indessen bemerke, dass auch das Studium der entsprechenden α -Naphtol- und α -Naphtylaminderivate bereits in Angriff genommen ist und dass ich die an diesen gewonnenen Resultate einer späteren Mittheilung vorbehalte.

Zum Zwecke der Erzielung möglichst verlässlicher und zur Vergleichung geeigneter Resultate erschien es nicht rathsam, ohne Weiteres von den im Handel befindlichen von den verschiedenen bekannten Säuren abgeleiteten Farbstoffen auszugehen. Denn einerseits war ein Freisein dieser Farbstoffe von Isomeren nicht verbürgt, andererseits mussten die vorhandenen, zur Einstellung auf bestimmte Stärke benutzten Zusätze, sowie die Verschiedenheit der bei der Reduction erhaltenen Monamine störend wirken. Es erschien daher wünschenswerth, alle diese verschiedenen Sulfosäuren stets nur mit einem typischen Monamin verbunden, zu untersuchen. Als solches wurde das Anilin gewählt und es wurden somit die gesammten Versuche an Farbstoffen durchgeführt, welche durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf die verschiedenen β -Naphtol- und α -Naphtylaminsulfosäuren erhalten waren. Nur die zum Vergleich ebenfalls in den Kreis der Untersuchung gezogenen beiden Derivate des nicht sulfirten β -Naphtols und β -Naphtylamins waren, um wasserlösliche Producte benutzen zu können, mit Hülfe von Diazobenzolsulfosäure bereitet.

Dass die an diesen Anilinderivaten gewonnenen Resultate sich auch auf die mit Zuhilfenahme anderer Diazoverbindungen erzeugten Farbstoffe des Handels mühelos übertragen lassen, davon habe ich mich wiederholt durch besondere Versuche überzeugt.

Nächst dieser durch die ausschliessliche Benutzung der Anilinderivate erzielten Gleichartigkeit des Ausgangsmaterials habe ich auch eine Gleichartigkeit der Reduktionsmethode angestrebt, um so die Methode gewissermaassen zu einer analytischen zu machen, nach der jeder gegebene Farbstoff auch in geringer Menge ohne Weiteres

untersucht werden könnte. Ich habe mich zunächst überzeugt, dass jeder Versuch einer alkalischen Reduction (Zinkstaub und Ammoniak oder Natronlauge) oder das Bestreben, zunächst das angewandte Amin (im vorliegenden Falle also Anilin) durch Abtreiben oder Ausschütteln der alkalisch gemachten Lösung regelmässig zu hoffnungsloser Schmierbildung führt.

Bei der Untersuchung eines Farbstoffs unbekannter Constitution hat also die Bestimmung des in Form von Diazoverbindung angewandten Amins zuerst nach bekannten Methoden zu geschehen, dann folgt die Bestimmung der angewandten Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäure, wenn nöthig unter Rücksichtnahme auf die Natur des bereits gefundenen Monamins, in einem besonderen Versuch. Als passende Menge benutze ich 1 g des vorher durch Krystallisation oder anderweitig gereinigten, von Dextrin, Glaubersalz oder dergl. befreiten Farbstoffes.

Als zweckmässigstes Reductionsmittel benutze ich Zinnsalz in salzsaurer Lösung. Wenn dasselbe nur in mässigem Ueberschuss verwendet wird, so dass nach beendigter Reaction wesentlich nur Zinnchlorid in mässig saurer Lösung vorliegt, so wird eine Ausscheidung schwerlöslicher Zinndoppelsalze wohl nur selten erfolgen und eine Befreiung der erhaltenen Producte von Zinn keine Schwierigkeiten bereiten. Als passende Zinnsalzmenge benutze ich 2 g des krystallisirten Salzes. Dieselbe ist bei den kleinstmolecularen dieser Farbstoffe gerade noch ausreichend, während für Farbstoffe mit höherem Molekul schon ein kleiner Ueberschuss vorliegt. Auch die Salzsäure ist auf das nöthige Maass zu beschränken. Am Besten benutzt man eine fertig bereitete Auflösung von 40 g Zinnsalz in 100 ccm chemisch reiner Salzsäure (specifisches Gewicht 1.19), welche Zinn und Salzsäure im erfahrungsmässig besten Verhältniss enthält. 6 ccm dieser Lösung entsprechen 2 g Zinnsalz.

Die Reduction wird am besten so vorgenommen, dass man die abgewogene Menge von 1 g des Farbstoffs in der gerade ausreichenden Menge Wasser siedend löst. Die allermeisten Farbstoffe lösen sich in 10 Theilen siedenden Wassers, man wird daher fast immer mit 10 ccm desselben ausreichen. Einige wenige Farbstoffe erfordern mehr Wasser, keiner der mir bekannt gewordenen aber mehr als 20 Theile. Sobald der Farbstoff klar gelöst ist, entfernt man das Kölbchen vom Feuer und fügt nun auf einmal die vorher abgemessene Menge von 6 ccm der Reductionsflüssigkeit hinzu. Fast immer erfolgt dann die Reduction innerhalb weniger Augenblicke, oft unter stürmischem Aufsieden der Flüssigkeit. Je nach der Natur der vorliegenden Substanz geschieht dann die Ausscheidung der gesuchten Amidonaphtol- oder Naphtylendiaminsulfosäure schon in der Wärme oder beim Erkalten

oder auch gar nicht. Im letzteren Falle wird man durch Versetzen kleiner Proben der Reductionsflüssigkeit mit den bei Beschreibung der einzelnen Reductionsproducte angegebenen Fällungsmitteln untersuchen müssen, welches derselben dem vorliegenden Falle entspricht. Unter allen Umständen führt schon das Verhalten des Farbstoffes bei der in angegebener Weise ausgeführten Reduction (welche ich im Verlaufe dieser Untersuchung kurzweg als »normale Reduction« bezeichnen werde), zur Sonderung in Gruppen, innerhalb deren die einzelnen gebildeten Reductionsproducte durch wenige, nach ihrer Reinabscheidung anzustellende Proben unterschieden werden können.

Zum Zwecke der genaueren Untersuchung dieser Reductionsproducte habe ich dieselben in grösseren Mengen dargestellt und mich dabei des gleichen Reductionsmittels, aber unter Einhaltung passend gewählter Concentrationsverhältnisse und molecularer Zinnsalzmengen, bedient.

I. Derivate des β -Naphthols.

Die vom β -Naphthol selbst derivirenden Azofarbstoffe geben bekanntermaassen Amido- β -naphthol bei der Reduction¹⁾. Es schien mir indessen angezeigt, das Verhalten derartiger Farbstoffe bei Innehaltung der von mir oben angegebenen Verhältnisse der »normalen Reduction« festzustellen und ich habe zu diesem Zwecke einige Versuche mit dem bekannten β -Naphtholorange (Mandarin) angestellt. Reducirt man diesen Farbstoff genau in der oben angegebenen Weise, so erhält man eine in der Wärme klare, wasserhelle Lösung, aus der sich beim Erkalten glänzende, weisse Nadeln und Sterne abscheiden. Dieselben bestehen nach dem Absaugen und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Aether, aus reinem salzsaurem Amido- β -naphthol, wie aus dem Verhalten der Krystalle hervorgeht. Dieselben sind in reinem Wasser leicht löslich, die Lösung wird von Alkalien und Ammoniak nicht gefällt, aber stark gebräunt. Essigsäures Natrium dagegen fällt glänzende Schuppen von freiem Amidonaphthol, welches von Aether gelöst wird und bei freiwilligem Verdunsten dieser Lösung in quadratischen Täfelchen sich abscheidet. Eisenchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats hinzugefügt, bildet reichlich β -Naphtochinon, dessen gelbbraune Nadeln abfiltrirt, ausgewaschen und durch die bekannten Reactionen identificirt werden können.

Dass dieses Reductionsverfahren eine Abkürzung der bisher für die Darstellung von β -Naphtochinon üblichen Vorschrift bildet, bedarf wohl keiner besonderen Erwähnung. Die bei der Reduction zurückgebildete Sulfanilsäure bleibt als salzsaures Salz in der Mutterlauge des salzsauren Amidonaphthols zurück. Es scheint nicht allgemein

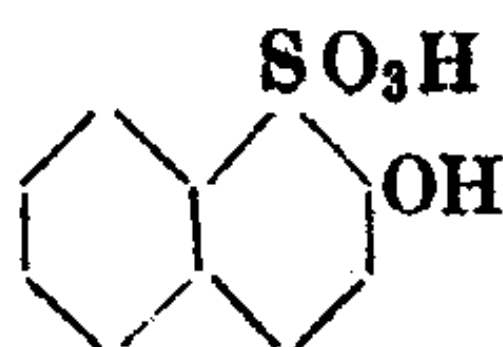
¹⁾ Liebermann, diese Berichte XIV, 1310.

bekannt zu sein, dass die Sulfanilsäure ein leicht lösliches salzsaures Salz bildet, welches man leicht erhalten kann, wenn man concentrirte Lösungen von Natriumsulfanilat mit viel überschüssiger Salzsäure fällt.

II. Derivate der β -Naphtholmonosulfosäuren.

Von den sieben isomeren β -Naphtholmonosulfosäuren sind bis jetzt vier bekannt und der Technik zugänglich geworden. Es sind dies die folgenden:

1. Die sogenannte Bayer'sche oder Croceinsulfosäure, auch als β -Naphthol- α -Sulfosäure bezeichnete Verbindung¹⁾, für welche meistens die Constitution



angenommen wird. Dass diese Formel indessen nicht einwurfsfrei ist, wird in der nachfolgenden Abhandlung dargethan werden.

2. Die älteste bekannte, auch als Schäffer'sche Säure²⁾ oder β -Naphthol- β -Monosulfosäure bezeichnete Verbindung, deren Constitution wahrscheinlich durch die Formel:



richtig wiedergegeben wird.

3. Die von Cassella & Co.³⁾ durch Verschmelzen der α -Naphthalin-disulfosäure mit Natronhydrat bei 200—250° erhaltene, als β -Naphthol-sulfosäure F bezeichnete Säure, mit welcher die durch Kochen der β -Diazonaphthalin- δ -sulfosäure mit Wasser erhaltene β -Naphthol- δ -sulfosäure von Bayer und Duisberg⁴⁾ identisch ist, und für welche man die Constitution



anzunehmen pflegt. Es ist indessen kein Grund vorhanden, weshalb nicht auch diese Constitution der Schäffer'schen Säure und dann die für jene angegebene der δ -Säure zukommen sollte.

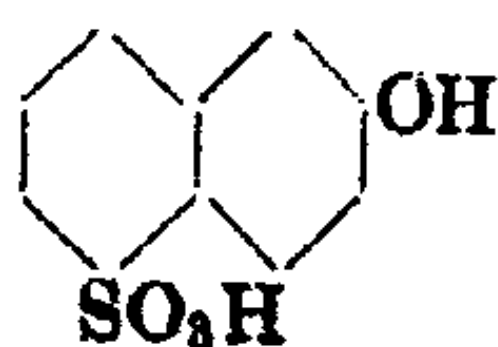
¹⁾ F. Bayer & Co., D. R.-P. No. 18027 vom 18. März 1881.

²⁾ Schäffer, Ann. Chem. Pharm., 152, 298.

³⁾ Cassella & Co., D. R.-P. No. 42112 vom 22. September 1886.

⁴⁾ Bayer und Duisberg, diese Berichte XX, 1426.

4. Die durch Kochen der β -Diazonaphthalin- γ -Monosulfosäure von Dahl & Co.¹⁾ entstehende β -Naphthol- γ -Monosulfosäure, für welche Reverdin und Nölting²⁾ die Constitution



als wahrscheinlich bezeichnen.

Aus jeder dieser vier Säuren gehen durch Einwirkung von Diazoverbindungen Farbstoffe und aus diesen durch Reduction Amidonaphtholsulfosäuren hervor, welche ich je mit dem Buchstaben der zugehörigen Naphtholsulfosäure bezeichne.

1. Amido- β -naphthol- α -sulfosäure.

Der zur Bereitung dieses Körpers benutzte Farbstoff ist nicht im Handel. Er bildet ein leicht lösliches Orange, dessen Calciumsalz in Wasser ebenfalls leicht löslich ist. Bei der in der beschriebenen Weise vorgenommenen normalen Reduction scheidet sich die gebildete Amidonaphtholsulfosäure schon in der Wärme krystallinisch ab. Sie ist stets roth gefärbt und es ist mir nicht gelungen, diese Färbung zu beseitigen. Unter dem Mikroskop bildet sie wohl ausgebildete, rechtwinklig gezackte, blass rosenrothe Blätter.

Zur Darstellung einer grösseren Menge wurden 35 g des Farbstoffes in 200 ccm Wasser gelöst, mit der Auflösung von 45 g Zinnsalz in 60 g Salzsäure reducirt. Zur Reinigung benutzt man eine verdünnte Natriumacetatlösung, in welcher sich die neue Säure beim Sieden etwas leichter löst als in reinem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt sie roth gefärbt wieder aus. Ganz kleine Mengen lassen sich auch durch Aufkochen mit Calciumcarbonat und rasches Fällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure reinigen; grössere Mengen verschmieren bei Anwendung dieser Methode. Die gereinigte, mit siedendem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschene und bei 110° getrocknete Säure besass die erwartete Zusammensetzung:

Ber. für C ₁₀ H ₅	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$	Gefunden
S 13.39		13.42 pCt.

Diese Säure ist, wie bereits erwähnt, selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich; schwer löslich in einer Lösung von Natriumacetat, aus der sie beim Abkühlen wieder ausfällt. Alkalien und alkalische

¹⁾ Dahl & Co., D. R.-P. No. 29084 vom 2. März 1884.

²⁾ Reverdin und Nölting, Constitution de la naphthaline, Tab. I, No. 7 und pag. 53.

Erden lösen sehr leicht, die Lösungen färben sich an der Luft sehr rasch tief orangebraun. Auch Oxydationsmittel färben sowohl die neutralen als auch die alkalischen Lösungen dieser Säure tief gelb bis braun. Silbersalze werden sowohl von dieser als auch von allen nachfolgend beschriebenen Säuren sowohl in saurer als namentlich auch in ammoniakalischer Lösung sofort unter Abscheidung pulverigen Silbers reducirt. Natriumnitrit wirkt auf die angesäuerte Lösung der Säure ein, es entsteht aber keine Diazoverbindung, wie beim nachfolgenden Zusatz von β -Naphtholnatrium sich ergab. Diazoverbindungen wirken nicht ein, sondern werden unter Stickstoffentbindung und Braunfärbung zersetzt. Dagegen liefert die neue Säure eine charakteristische Farbenreaction mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat, wenn man beide Körper in etwa 50 procentiger Essigsäure zusammen erhitzt. Es entsteht dann ein violetter Farbstoff, dessen wässrige Lösung durch Natronlauge roth gefärbt wird.

2. Amido- β -naphthol- β -sulfosäure.

Das Orange aus Diazobenzol und der Schäffer'schen β -Naphthol- β -sulfonsäure kommt im Handel unter verschiedenen Namen vor. Dasselbe ist ein ziemlich schwerlösliches Product, dessen Calciumsalz selbst in siedendem Wasser fast vollkommen unlöslich ist.

Bei der normalen Reduction scheidet sich das gebildete Reductionsproduct schon in der Wärme als weisser Krystallbrei ab, welcher abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, bis die Waschwasser zinnfrei ablaufen. Zur Darstellung grösserer Mengen empfehlen sich die bei der vorigen Verbindung angegebenen Mengenverhältnisse, nur ist die zur Lösung des Farbstoffes verwendete Wassermenge auf 500 ccm zu erhöhen.

Zur Reinigung der Säure sind aus weiter unten ersichtlichen Gründen wässrige Flüssigkeiten nicht anwendbar. In Alkohol ist dieselbe völlig unlöslich. Dagegen gelingt die Krystallisation selbst grösserer Mengen leicht auf folgende Weise, wobei es sich indessen empfiehlt, recht rasch zu arbeiten.

Die rohe Säure wird mit Eisessig zum dünnen Brei angerührt und dieser zum Sieden erhitzt. Sobald die Flüssigkeit siedet, fügt man langsam so viel einer heissen, etwa zwanzigprocentigen wässrigen Lösung von Natriumacetat hinzu, dass Alles in Lösung geht. Nun filtrirt man rasch (wobei sich die Flüssigkeit roth färbt) und fügt zum heissen Filtrat Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzu. Die sofort in Krystallen ausfallende Säure wird heiss filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und so fast vollkommen weiss erhalten. Ein zweimal auf diese Weise umkrystallisirtes, schliesslich noch mit Alkohol und Aether gewaschenes, bei 110° auf constantes Gewicht getrocknetes Präparat ergab bei der Analyse die geforderte Zusammensetzung:

Ber. für C ₁₀ H ₅	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$	Gefunden
S 13.39		13.32 pCt.

Es ist dies die von R. Meldola und von P. Griess bereits erwähnte Verbindung. Meldola, welcher dieselbe durch Reduction seiner Nitrosonaphtolsulfosäure erhielt, beschreibt sie als lange, weisse Nadeln, deren Lösung zersetzlich ist. Griess, welcher sie aus Azofarbstoffen bereitete, bestätigt dies und fügt hinzu, dass die alkalische Lösung dieser Säure sich rasch braun färbt. Diesen Angaben kann ich nachfolgende Beobachtungen hinzufügen.

Kleine Mengen der reinen Säure lösen sich leicht und ohne Zersetzung in siedendem Wasser. Wird eine solche Lösung sofort mit Eis gekühlt, so scheidet sich meist die Säure unverändert in schneeweissen Nadelchen ab. Beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur geschieht dies meist nicht; die Lösung bleibt klar, wird aber zunehmend gelb und schliesslich dunkelbraun. Alkalische Lösungen durchlaufen einen ähnlichen Farbenwechsel in wenigen Augenblicken und sind in ihrem Verhalten von alkalischen Pyrogallollösungen nicht zu unterscheiden. Grössere Mengen der Säure lassen sich in Wasser überhaupt nicht ohne Zersetzung lösen, sondern es entstehen braune Lösungen, welche auf Zusatz von Salzsäure violett werden und in denen sich vermuthlich eine ähnliche Umlagerung vollzogen hat, wie ich sie weiter unten für die Amidonaphtoldisulfosäuren beschreiben werde. Das Verhalten dieser Säure zu Oxydationsmitteln und Natriumnitrit ähnelt sehr dem der zuerst beschriebenen α -Verbindung. Dagegen giebt die vorliegende Säure keinen Farbstoff beim Erhitzen mit Nitrosodimethylanilinchlorhydrat.

Ganz besonders charakteristisch ist aber für diese Säure ihr Verhalten zu Diazoverbindungen, mit welchen sie leicht und glatt schöne Färbungen liefert. Allerdings müssen die angewandten Diazoverbindungen völlig frei von überschüssiger salpetriger Säure sein. Ich benutze daher die leicht rein zu erhaltenden und in trockenem Zustande aufbewahrbaren Diazosulfosäuren. Zur Anstellung der Reaction wird etwas der Amidosäure in Wasser angeschlemmt, dann eine sehr kleine Menge der Diazoverbindung hinzugegeben, wobei die Farbstoffbildung beginnt. Nach einigen Augenblicken fügt man einige Tropfen einer Natriumacetatlösung hinzu, wobei die entstandene Färbung ihre volle Intensität erreicht. Hat man das richtige Mengenverhältniss beider Substanzen getroffen, so verändert sich die erhaltene gefärbte Flüssigkeit weder beim Stehen noch beim Kochen. Aus der sehr grossen Zahl der auf diese Weise erhältlichen Farbenreactionen seien hier nur zwei als Beispiele angeführt. Bei Anwendung von Diazobenzolsulfosäure wird ein fuchsinrother Farbstoff erhalten, dessen Ton durch

Salzsäurezusatz bläulicher und glänzender wird. Tetrazostilbendisulfosäure liefert einen schön roth-violetten Farbstoff, welcher durch Salzsäure in prächtig blauen, in der sauren Mutterlauge völlig unlöslichen, in Wasser aber mit blauer Farbe löslichen Flocken gefällt wird. Keiner dieser Farbkörper färbt auf Wolle.

3. Amido- β -naphthol- δ -sulfosäure.

Dieser Körper entsteht aus den Farbstoffen, welche sich von der Cassella'schen Naphtholsulfosäure F ableiten. Das Anilinderivat derselben kommt im Handel nicht vor, dasselbe ist ein in Wasser ziemlich schwerlöslicher, aus demselben in schönen, rothen, goldglänzenden, weichen Blättern krystallisirender orangerother Farbstoff.

Bei der normalen Reduction kommt das Reductionsproduct schon in der Wärme in schimmernden rosenrothen Nadelchen heraus. Die Darstellung grösserer Mengen, sowie die Reinigung geschieht genau in der für das Amidoderivat der Schäffer'schen Säure beschriebenen Weise. Dabei erhält man das neue Product in deutlich sichtbaren, schimmernden Nadeln, welche aber niemals ganz weiss, sondern ziemlich intensiv violett gefärbt sind.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 110° auf constantes Gewicht getrocknet.

Ber. für C ₁₀ H ₅	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{OH} \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$	Gefunden
S 13.39		13.35 pCt.

Diese Säure ähnelt im Allgemeinen sehr der soeben beschriebenen β -Säure, doch ist sie etwas reactionsträger als diese. Sie ist in siedendem Wasser weit schwerer löslich. Ihre alkalische Lösung färbt sich nur langsam braun. Ihre kalte, sehr verdünnte wässrige Lösung reducirt Silbernitrat erst nach einigen Secunden und nicht, wie die β -Säure, im Augenblick der Vermischung. Mit Nitrosodimethylanilin-chlorhydrat reagirt sie ebenso wenig wie die β -Säure, dagegen verbindet sie sich wie diese mit Diazverbindungen; doch reagirt sie nur mit einigen derselben, und auch mit diesen langsam und wenig intensiv. So bewirkt z. B. ein Zusatz der Diazverbindung aus der Brönner'schen β -Naphthylaminsulfosäure bei der vorliegenden Säure nur Bräunung und Stickstoffentwicklung, während dabei aus der β -Säure ein schön roth-violetter Farbstoff erhalten wird. Auch mit Diazobenzolsulfosäure wird nur vorübergehende Rothfärbung, dann aber Bräunung und Stickstoffentwicklung erhalten. Am leichtesten reagirt noch Tetrazostilbendisulfosäure, welche einen schmutzigbraun-violetten, durch Salzsäure mit gleicher Farbe fällbaren Azofarbstoff liefert.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens gegen Diazosulfosäuren ermöglicht die leichte Unterscheidung von der β -Säure, welcher die δ -Säure im Uebrigen, wie ja auch zu erwarten war, ziemlich ähnlich ist.

4. Amido- β -naphthol- γ -monosulfonsäure.

Das Anilin-azo-derivat der β -Naphthol- γ -monosulfonsäure ist ein leicht löslicher rother Farbstoff. Der »normalen« Reduction unterworfen wird er ziemlich leicht entfärbt. Die gebildete Amidosäure scheidet sich schon in der Wärme in Krystallen ab. Sie kann durch mehrmaliges Auflösen in einer heissen wässrigen Lösung von Natriumacetat und Wiederausfällen mit Salzsäure, Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Aether und schliessliches Trocknen sehr leicht völlig rein erhalten werden.

Ber. für $C_{10}H_7$	$\left. \begin{array}{l} NO_2 \\ OH \\ SO_3H \end{array} \right\}$	Gefunden
S	13,89	13.07 pCt.

Diese Säure ist nicht nur die schwerstlösliche, sondern auch die beständigste der vier Isomeren. Sie bildet kleine blass rosenrothe Kryställchen welche unter dem Mikroskop als kugelige Drusen erscheinen. In Wasser ist sie selbst bei Siedehitze kaum löslich. Gegen Alkalien, Oxydationsmittel und Silbersalze verhält sie sich wie die isomeren, nur ist sie etwas weniger empfindlich. Sie verhält sich völlig passiv sowohl gegen Diazoverbindungen, als auch gegen Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in essigsaurer Lösung. Durch das Fehlen beider Farbenreactionen unterscheidet sie sich also von den bisher beschriebenen Säuren, welche entweder die eine oder die andere Reaction gaben.

III. Derivate der β -Naphthol-Disulfosäuren.

Von den Disulfosäuren des β -Naphthols sind bis jetzt blos zwei näher bekannt geworden. Es sind dies die von H. Baum entdeckten Verbindungen, welche den Gegenstand des bekannten wichtigen D. R.-P. No. 8229 bilden und chemisch etwas einlässlicher von Griess¹⁾ untersucht und als α - und β -Disulfosäure bezeichnet worden sind, während sie in der Technik als R- und G-Säure unterschieden werden. Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass diese beiden Säuren aus den beiden zuerst gebildeten β -Naphtholmonosulfosäuren durch weitere Sulfrung hervorgehen und zwar verdankt die α -Disulfosäure von Griess (R-Säure der Technik) ihre Entstehung der weiteren Sulfrung der β -Naphthol- β -monosulfosäure (Schäffer's Säure) während die β -Disulfosäure von Griess (G-Säure der Technik) aus der β -Naphthol- α -monosulfosäure hervorgeht. Diese letztere Säure ist nun neuerdings gerade durch die Sulfrung von vorher rein abgeschiedener α -Monosulfosäure im Zustande grösster Reinheit erhalten worden. In diesem Zustande zeigt sie Eigenschaften, welche der Rohsäure ab-

¹⁾ Griess, diese Berichte XIII, 1956.

gehen; ihre Salze sowohl als auch die von ihr abgeleiteten Farbstoffe krystallisiren auffallend schön. Für eine derartige vollkommen reine Säure hat die Technik die Bezeichnung β -Naphthol- γ -Disulfosäure adoptirt. Da sich diese Bezeichnung völlig eingebürgert hat, so werde auch ich dieselbe für diese Verbindung benutzen, während ihr Isomeres nach wie vor als α -Disulfosäure bezeichnet werden mag. Der Name einer β -Disulfosäure mag dann der nächsten genauer bekannt werden Verbindung reservirt bleiben.

Bei der Reduction der aus diesen Säuren abgeleiteten Azofarbstoffe bilden sich saure Natriumsalze von Amidonaphtholdisulfosäuren.

1. Amido- β -naphthol- α -Disulfosäure.

Das Anilin-azo-derivat der Disulfosäure R ist im Handel als »Ponceau 2 G« bekannt. Dasselbe enthält regelmässig geringe Mengen des entsprechenden Derivates der Schäffer'schen β -Naphthol- β -monosulfosäure, von welcher das als Ausgangsmaterial benutzte Salz R niemals ganz frei ist. Diese Verunreinigung erwies sich bei meiner Untersuchung als äusserst lästig, sie hängt der erhaltenen Amidosäure hartnäckig an und beeinträchtigt die Schärfe der bei der Analyse erzielten Resultate.

Der »normalen« Reduction unterworfen liefert das Ponceau 2 G eine wasserhelle Lösung, aus der sich zunächst selbst beim Abkühlen nichts abscheidet. Bei einigem Stehen beginnt indessen allmählich die Ausscheidung feiner schneeweisser, seideglänzender Nadeln. Rascher und reichlicher erhält man dieselben, wenn man die reducirte Flüssigkeit sofort nach der Entfärbung mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung vermischt. Die Krystallisation beginnt dann sofort und das Ganze erstarrt zum dicken Brei atlasglänzender Nadeln, welche abfiltrirt und nach möglichst vollkommenem Absaugen mit Alkohol und Aether gewaschen und dann sofort getrocknet werden.

Zur Darstellung grösserer Mengen empfiehlt sich die nachfolgende Vorschrift als Resultat zahlreicher Versuche:

40 g käufliches Ponceau 2 G werden in

300 ccm siedendem Wasser gelöst und dann die Lösung soweit abgekühlt, dass der Farbstoff eben noch gelöst bleibt. Sie wird dann mit der lauwarmen Lösung von

45 g Zinnsalz in

50 ccm reiner Salzsäure spec. Gew. 1.19 vermischt und bis zur völligen Entfärbung, welche sehr bald eintritt, stehen gelassen. Nun wird die Flüssigkeit rasch filtrirt und mit

300 ccm klarer gesättigter Kochsalzlösung vermischt. Der sofort entstandene Krystallbrei wird rasch filtrirt und der möglichst trocken gesogene Kuchen zuerst mit 50procentigem, dann mit 95procentigem

Alkohol, schliesslich mit Aether gewaschen und sofort im Dampfschrank getrocknet.

Der so erhaltene Körper ist in trockenem Zustande beständig, in wässriger Lösung aber ganz ausserordentlich zersetzlich. Die warme wässrige Lösung ist schon nach wenigen Minuten völlig zersetzt und in der weiter unten beschriebenen Weise umgewandelt. Zur Darstellung einer für die Analysen ausreichenden Menge reiner Substanz musste daher der nachfolgende Weg eingeschlagen werden.

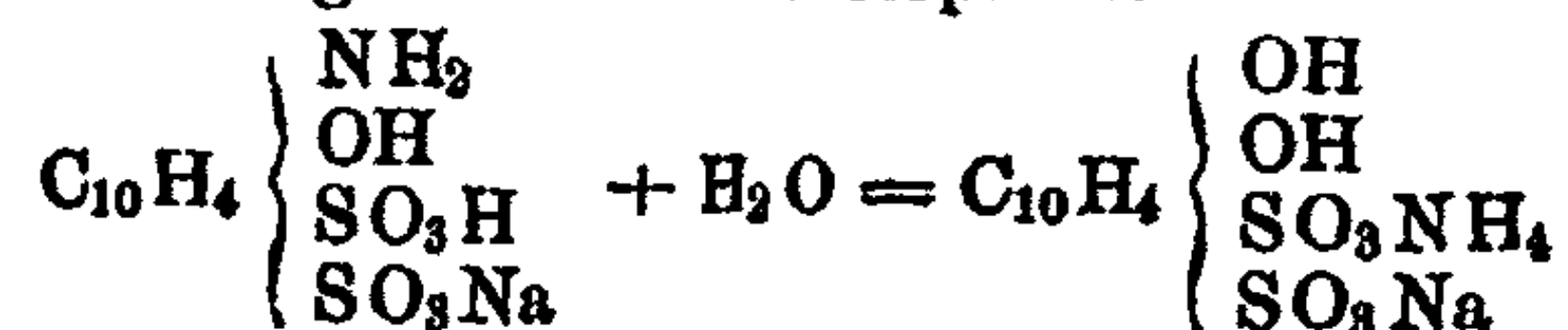
Je 0.5 g der nach obiger Vorschrift bereiteten Substanz wurden in Probirgläsern mit etwa 5 ccm leicht angesäuerten Wassers so rasch als möglich gelöst, die Lösung sofort mit dem gleichen Volum eiskalten Alkohols vermischt und das Glas in eine Kältemischung eingestellt. Es schied sich dann der Körper zum grossen Theil unverändert in seidenglänzenden Nadeln wieder aus. Durch Vereinigung mehrerer so bereiteter Mengen und Wiederholung des gleichen Verfahrens wurde ein Präparat erhalten, welches sich bei der Analyse als saures Natriumsalz einer Amidonaphtoldisulfosäure erwies.

Ber. für $C_{10}H_4$ $\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \\ SO_3H \\ SO_3Na \end{array} \right.$		Gefunden	
		I.	II.
S	18.77	18.12	18.01 pCt.
Na	6.74	6.71	6.70 „

Die Reactionen dieses Körpers, welcher sich unter dem Mikroskop als ein Hanfwerk haarfeiner Spiesse darstellt, sind denen der Monosulfosäuren ganz ähnlich. Alkalien bewirken rasche Oxydation und Bräunung, ein gleiches geschieht durch Oxydationsmittel schon in neutralen Lösungen; weder Diazverbindungen noch Nitrosodimethylanilin liefern irgend welche charakteristische Färbungen. Silbersalze werden momentan zu metallischem Silber reducirt.

Sehr eigenthümlich ist die bereits erwähnte Zersetzung der wässrigen Lösungen. Dieselben enthalten nach ganz kurzem Erwärmen statt des ursprünglich angewandten Körpers das Ammoniaksalz einer neuen Säure, welche weit löslicher ist, als die erste. Sie kann aus ihrer Lösung nur durch Zusatz grösserer Kochsalzmengen abgeschieden werden und bildet dann graue, längliche Blättchen, welche sich in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht lösen und deren Lösung durch Alkalien rasch gebräunt wird.

Dieser Körper ist bis jetzt nicht analysirt worden, aber man wird wohl nicht fehl gehen, wenn man denselben als eine Dioxynaphtalindisulfosäure oder als Natriumsalz derselben anspricht und seine Entstehung etwa in folgender Weise interpretirt:



Die Amido- β -naphthol- α -Disulfosäure findet sich in der Litteratur bereits einmal erwähnt und zwar von Griess¹⁾, welcher dieselbe als »schmutzig-weisse schmale Blättchen« von der Formel $C_{10}H_7 \cdot NH_2 \cdot OH \cdot (SO_3H)_2 + 3H_2O$ beschreibt. Es ist leicht ersichtlich, dass der genannte Forscher nicht die in schneeweissen seidigen Nadeln als saures Natriumsalz krystallisierende Amidosäure, sondern die durch Zersetzung derselben gebildete Dioxynaphthalindisulfosäure in Händen gehabt hat, auf welche seine Beschreibung vollständig passt.

2. Amido- β -Naphthol- γ -Disulfosäure.

Der Azofarbstoff aus der β -Naphthol- γ -Disulfosäure findet sich im Handel als Orange G in schönen schimmernden Kryställchen. Er ist ausgezeichnet durch sein prächtiges Calciumsalz, welches sich aus der Lösung des Farbstoffes auf Zusatz von Chlorcalcium in grossen dichroischen Krystallgebilden abscheidet und in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerlöslich ist.

Bei der normalen Reduction entsteht eine wasserhelle Lösung, welche auch bei längerem Stehen nichts abscheidet. Dagegen kommt auf Zusatz von Kochsalzlösung das Reductionsproduct in schneeweissen Prismen und verästelten Gebilden heraus. Die Letzteren sind unter dem Mikroskop als Drusen von hübschen Prismen erkennbar.

Obgleich dieser Körper weit beständiger ist als sein Isomeres, so thut man doch bei seiner Darstellung gut, die gleichen Vorsichtsmaassregeln zu befolgen, wie sie für dieses angegeben wurden.

Es gelang leicht den Körper völlig rein zu erhalten. Auch er erwies sich nicht als freie Säure, sondern als saures Natriumsalz.

Ber. für $C_{10}H_7$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ OH \\ SO_3Na \\ SO_3H \end{array} \right.$	Gefunden
S	18.77	18.81 pCt.
Na	6.74	6.70 «

Obgleich die Reactionen dieses Körpers genau dieselben sind, wie die des Isomeren, so ist doch, abgesehen von der überaus charakteristischen Krystallform beider Substanzen eine Verwechslung kaum möglich. Die γ -Verbindung zeichnet sich nämlich durch eine ausgesprochene Reactionsträgheit aus. Die alkalische Lösung bräunt sich zwar, aber ganz langsam und dasselbe ist der Fall bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln. Besonders charakteristisch ist der Unterschied im Verhalten gegen Silbernitrat. Silbernitrat wird von der γ -Verbindung zwar auch zu metallischem Silber reducirt, aber erst einige Minuten nach dem Vermischen der verdünnten Lösung, während die

¹⁾ Griess, diese Berichte XIV, 2042.

gleiche Reaction bei der α -Verbindung, wie schon erwähnt im Momente des Vermischens erfolgt.

Beim Kochen der wässrigen Lösung findet dieselbe Umlagerung statt, wie bei der α -Verbindung, aber sie erfolgt ebenfalls weit langsamer, so dass z. B. das Umkrystallisiren der Substanz in Mengen von einigen Grammen bei raschem Arbeiten recht wohl gelingt.

Iedem der vorstehend besprochenen β -Naphtholderivate entspricht ein bekanntes Derivat des β -Naphthylamins von gleicher Stellung der Seitenketten. Die Azofarbstoffe aus denselben werden ebenfalls technisch bereitet und sind namentlich seit Einführung der substantiven Baumwollfarbstoffe von grosser technischer Bedeutung geworden. Die Untersuchung ihrer Reductionsproducte war um so wünschenswerther, weil die dabei zu erwartenden Derivate der Naphthylendiamine durch ihr Verhalten Aufschluss geben mussten über die Stellung der beiden Amidogruppen zu einander. Daraus liess sich dann ein Schluss auch auf die Stellung der entsprechenden Amidonaphtholderivate ziehen, für welche eine directe Stellungsbestimmung nicht möglich ist.

Es mag hier gleich bemerkt werden, dass sämmtliche hierher gehörige Substanzen sich als Derivate von Orthonaphthylendiaminen erwiesen haben, so dass unter Ausnahme gleicher Stellung für die Naphtholderivate ein ausnahmsloses Eintreten der Azogruppe in die Orthostellung zur vorhandenen auxochromen Gruppe Hydroxyl oder Amid nachgewiesen ist.

IV. Derivate des β -Naphthylamins.

Aus den Azoderivaten des nicht sulfirten β -Naphthylamins entsteht bekanntlich bei der Reduction das gewöhnliche α - β -Orthonaphthylendiamin. Um indessen das Verhalten der wasserlöslichen β -Naphthylaminfarbstoffe in der »normalen« Reduction zu charakterisiren, wurde das Einwirkungsproduct der Diazobenzolsulfonsäure auf β -Naphthylamin dargestellt und in der im Eingang beschriebenen Weise in Portionen von 1 g reducirt.

Bei dieser »normalen« Reduction findet Entfärbung sehr rasch statt und es scheidet sich in der Wärme schon das Reductionsproduct aus, dessen Menge sich beim Erkalten der Flüssigkeit rasch vermehrt. Die ausgeschiedenen Krystalle können nach dem Filtriren in warmem Wasser leicht gelöst und durch Salzsäurezusatz wieder abgeschieden werden. So werden feine weisse Nädelchen des Orthonaphthylendiaminchlorhydrats erhalten. Versetzt man die Lösung derselben mit Salpetersäure, so krystallisirt das Nitrat in langen, haarfeinen weissen Nadeln. Die freie Base ist in Aether löslich und bräunt sich rasch. Sehr charakteristisch ist die Reaction mit Phenanthrenchinon, welches entweder

in wässriger Lösung seiner Bisulfidverbindung zu der mit essigsaurem Natrium und Essigsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats gefügt werden kann, oder dessen eisessigsäure Lösung man mit einer essigsauren Lösung der vorher freigemachten Base vermischt. In beiden Fällen scheidet sich das Naphtophenanthrazin in gelblichweissen, in Lösungsmitteln sehr schwerlöslichen Kryställchen aus, welche unter theilweiser Zersetzung sublimiren und sich in concentrirter Schwefelsäure mit schwärzlich-violetter, beim Verdünnen gelb werdender Farbe lösen.

Ausser dem β -Naphtylamin selbst wären als basische, mit Diazokörpern reagirende Analoge des β -Naphtols noch die secundären Alkyl- β -Naphtylamine, Phenylnaphtylamin und die Toluylnaphtylamine in Betracht zu ziehen. Für diese aber ist, wie ich früher¹⁾ gezeigt habe, die Reduction behufs Identificirung der von ihnen abgeleiteten Azofarbstoffe gar nicht nöthig, da sie sich schon durch kurzes Kochen mit Säuren glatt in das als Diazoverbindung angewandte Amin und das zugehörige Azin spalten. Da die Azine Körper sind, welche sich mit grosser Sicherheit erkennen und charakterisiren lassen, so ist es stets leicht, aus dem erhaltenen Azin einen Rückschluss auf das angewandte secundäre Alkyl- β -Naphtylamin zu ziehen. Will man trotzdem auch die Reduction vornehmen, so wird man, wenigstens für die Derivate des Phenylnaphtylamins, das ebenfalls schon von mir beschriebene²⁾ Phenylorthonaphtylendiamin, für die höheren Homologen aber ganz ähnliche Basen erhalten.

V. Derivate der β -Naphtylaminmonosulfosäuren.

Die der Technik zugänglichen Monosulfosäuren des β -Naphtylamins entsprechen in ihrer Stellung den vier vorstehend näher präcisirten Monosulfosäuren des β -Naphtols und werden am besten auch mit den gleichen Unterscheidungsbuchstaben α , β , γ , δ bezeichnet. Ich unterlasse es daher, sie hier nochmals näher zu charakterisiren, sondern bemerke nur, dass ich die aus den zu ihnen gehörigen Azofarbstoffen erhaltenen Reductionsproducte je mit dem gleichen Buchstaben bezeichnen will, wie ihn die Muttersubstanz führt.

1. Reductionsproducte der Farbstoffe aus β -Naphtylamin- α -Monosulfosäure.

Diese Säure, welche durch ein Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik³⁾ bekannt und zugänglich geworden und von Dahl⁴⁾ näher

¹⁾ Diese Berichte XX, 571, 577.

²⁾ Diese Berichte XX, 1184.

³⁾ D. R.-P. No. 20760.

⁴⁾ D. R.-P. No. 29084, 32271, 32276.

charakterisirt worden ist, liefert mit Diazobenzolsalzen einen gelben Farbstoff. Dieser ist aber, wie sich aus den nachfolgenden Beobachtungen ergibt, kein Azo-, sondern ein Diazoamidokörper. Der normalen Reduction unterworfen entfärbt sich seine gelbe Lösung rasch. Es scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher gesammelt und durch Umlösen in verdünntem Ammoniak und Ausfällen mit Salzsäure gereinigt durch seine Krystallform, seine Salze und seine Diazotirbarkeit als regenerirte β -Naphthylamin- α -Monosulfosäure erkannt wurde. In der Mutterlauge dieser Säure findet sich eine Base, welche durch Uebersättigen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether und Behandlung mit Phenanthrenchinon in essigsaurer Lösung in das bekannte Hydrazid dieses Chinons übergeführt und somit als Phenylhydrazin erkannt wurde. Neben demselben schien auch etwas Anilin entstanden zu sein.

Da sich somit von der β -Naphthylamin- α -sulfosäure keine Sulfosäure des Orthonaphthylendiamins ableiten lässt, so mag die Bezeichnung »Ortho-Naphthylendiamin- α -sulfosäure« derjenigen Verbindung zugewiesen werden, welche ich s. Z. aus dem Congoroth erhalten habe¹⁾ und bei Gelegenheit der Besprechung der α -Naphthylaminderivate näher beschreiben werde.

2. Orthonaphthylendiamin- β -Monosulfosäure.

Diese Substanz bildet sich, wenn die Azofarbstoffe aus der sogenannten Brönner'schen, durch Ammoniakbehandlung der Schäffer'schen β -Naphtholsulfosäure entstehenden β -Naphthylaminmonosulfosäure reducirt werden. Als Ausgangsmaterial diente mir das im Handel als »Goldbraun« bezeichnete Anilinderivat.

Bei der normalen Reduction tritt Entfärbung ziemlich rasch ein und das gebildete Reductionsproduct scheidet sich schon in der Wärme aus. Durch Auflösen in einer Lösung von essigsaurem Natrium und Wiederausfällen mit Essigsäure oder Salzsäure lässt es sich rein erhalten. Nach dem Absaugen der Mutterlauge wurde es mit Wasser und alsdann mit Alkohol und Aether ausgewaschen. So bereitet bildet es ein feines gelblichweisses Krystallmehl, welches der Analyse unterworfen wurde.

Ber. für $C_{10}H_5$	$\left. \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{array} \right\}$	Gefunden	
		I.	II.
S	13.44	13.12	13.24 pCt.

Diese Säure ist in reinem Wasser sehr schwer löslich. Aus der Lösung krystallisirt sie bei längerem Stehen in langen platten Nadeln, deren Bruchstücke unter dem Mikroskop wie rechteckige Tafeln aussehen. Aus der Lösung in essigsaurem Natrium mit Salzsäure gefällt erscheint sie in feinen spitzen Nadelchen.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1719.

Die alkalische Lösung bräunt sich rasch an der Luft. Zusatz von viel Natronlauge bewirkt das Ausfallen eines Natriumsalzes in perlglänzenden Schüppchen. Ferridcyankalium zur alkalischen Lösung gesetzt, bewirkt zunächst Bräunung, dann hellt sich die Lösung wieder auf und wird reingelb.

Eisenchlorid zur wässrigen Lösung gesetzt, erzeugt eine schmutzigrüne Fällung. Die Gegenwart freier Mineralsäuren verhindert diese Reaction.

Am charakteristischsten ist die Reaction dieser neuen Säure mit Phenanthrenchinon, wenn man dasselbe, als Bisulfitverbindung in Wasser gelöst, zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der Säure in essigsaurem Natrium hinzusetzt und die Mischung durch Einstellen in warmes Wasser ganz langsam erwärmt. Sie trübt sich bald und erstarrt zu einem Brei des citronengelben Natriumsalzes der zugehörigen Naphtophenanthrazinmonosulfosäure. Dasselbe kann, ebenso wie das bereits beschriebene ¹⁾ Isomere, durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden.

Ber. für $C_{24}H_{13}N_2SO_2Na$		Gefunden
S	7.40	7.24 pCt.
Na	5.32	5.28 »

Von seinem Isomeren unterscheidet sich dieses Azin dadurch, dass es sich mit rothvioletter Farbe in Schwefelsäure löst, während jenes eine blauviolette Färbung liefert. Weit charakteristischer aber ist, bei diesen und den nachfolgenden Azinen, der Farbenunterschied bei den zugehörigen Eurhodolen. Alle diese Azinsulfosäuren lassen sich äusserst glatt und mit quantitativer Ausbeute im Silbertiegel mit Kalihydrat verschmelzen. Centigramme genügen zur Durchführung der Operation. Das zu der vorliegenden Diamidosulfosäure gehörige Eurhodol wird beim Ansäuern der gelben Lösung der Schmelze in braunen, gelatinösen Flocken erhalten, welche sich in Schwefelsäure mit rein ultramarinblauer Farbe lösen und durch Wasser langsam als kirschrothes Sulfat gefällt werden. Die isomere α -Verbindung löst sich mit indigoblauer Farbe und ihr Sulfat fällt ganz plötzlich als feurig-carminrother, krystallinischer Niederschlag aus.

Orthonaphtylendiamin- δ -sulfosäure.

Diese Verbindung mag, ebenso wie das analoge Naphtolderivat, wegen ihrer grossen Aehnlichkeit mit der β -Verbindung, der γ -Verbindung vorangehen.

Der Azofarbstoff aus der β -Naphtylamin- δ -sulfosäure (auch Säure F genannt) liefert, der normalen Reduction unterworfen, eine

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1719.

klare Lösung, aus der sich beim Erkalten nur wenige Flocken ab-scheiden. Starke Salzsäure fällt indessen das Reductionsproduct in gelatinösen Flocken, welche gefällter Thonerde sehr ähnlich sehen. Ein Zusatz von Kochsalz vor der Fällung mit Salzsäure liefert ein mehr krystallinisches Product. Durch Auflösen in Natriumacetat-lösung, Auffällen mit Salzsäure und Wiederholung dieses Verfahrens wurde die Säure als zwar unansehnliches graues Pulver, aber doch ziemlich rein erhalten.

Berechnet für $C_{10}H_5$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{array} \right.$	Gefunden
S	13.44	13.07 pCt.

Diese Säure ist in Wasser leichter löslich, als die β -Verbindung. Die gelatinöse Modification (vermuthlich ein Hydrat) löst sich in Wasser augenblicklich, die krystallinische bei längerem Kochen. Ihr Verhalten gegen Alkalien, Ferridcyankalium und Eisenchlorid ist das-selbe wie dasjenige der β -Verbindung, nur könnte ein krystallisirtes Natriumsalz durch überschüssige Natronlauge nicht abgeschieden werden. Silbernitrat wird von der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ziem-lich rasch zu Silber reducirt. Die Azinreaction verläuft genau wie bei der β -Säure, das Natriumsalz der Naphthophenanthrazin- δ -mono-sulfosäure krystallisirt ebenfalls aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen und löst sich in Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe. Das aus diesem Azin gewonnene Eurhodol löst sich in Schwefelsäure mit reinvioletter Farbe, beim Verdünnen entsteht eine braunrothe Fällung des Sulfats. Diese Farbenreactionen sind bei gleichzeitiger Beobachtung mit denen der Isomeren nicht zu verwechseln.

Orthonaphtylendiamin- γ -monosulfosäure.

Das Anilinazoderivat der Dahl'schen Säure δ , oder β -Naphtyl-amin- γ -monosulfosäure, liefert, der normalen Reduction unterworfen, ein Product, welches schon in der Wärme sich krystallinisch ab-scheidet. In Natriumacetatlösung wiederholt gelöst und mit Salzsäure aus der heissen Lösung wieder abgeschieden, wird es in Form schim-mernder hellbrauner Blättchen erhalten.

Berechnet für $C_{10}H_5$	$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{array} \right.$	Gefunden
[S	13.44	I. 13.00 II. 13.02 pCt.

Diese Säure ist in Wasser zwar schwer, immerhin aber leichter löslich als die β -Verbindung. Die wässrige Lösung giebt mit Eisen-chlorid eine prächtig tiefmaragdgrüne Lösung, aus der sich bei längerem Stehen ein dunkelgrüner Niederschlag absetzt. Die alkalische Lösung bräunt sich langsam. Silbersalze werden reducirt. Das aus

dieser Säure entstehende Azin wird mit Schwefelsäure violett, beim Verdünnen orange. Das zugehörige Eurhodol wird von Schwefelsäure mit schwärzlich-violetter Farbe gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht zunächst eine kirschrothe Lösung, dann fällt das Eurhodolsulfat in schmutzigen Flocken. Die Lösung des Eurhodolkaliums ist orange-gelb.

Auch diese Säure dürfte mit keiner ihrer Isomeren zu verwechseln sein.

VI. Derivate der β -Naphthylamindisulfosäuren.

Es sind nur zwei Disulfosäuren des β -Naphthylamins bekannt, welche aus den entsprechenden β -Naphtholdisulfosäuren durch Ammoniakbehandlung hervorgehoben und daher als α - und γ -Verbindung unterschieden werden können. Die Technik kennt sie auch unter den Bezeichnungen »Amido-R-Säure« und »Amido-G-Säure«.

Von diesen beiden Säuren ist, nach einer gütigen Mittheilung von Hrn. Dr. G. Schultz, die β -Naphthylamin- γ -disulfosäure völlig unfähig sich mit Diazverbindungen in irgend welcher Weise zu vereinigen. Sie kommt daher für die vorliegende Arbeit nicht in Betracht.

Dagegen liefert die α -Disulfosäure mit Diazverbindungen leicht schöne Farbstoffe. Von diesen wurde das Anilinderivat der normalen Reduction unterworfen. Dabei wurde eine farblose Lösung erhalten, aus der sich auch beim Erkalten nichts abschied. Eine Abscheidung von Krystallen erfolgt aber, wenn man die entfärbte Lösung mit dem gleichen Volum Salzsäure vermischt. Durch wiederholtes Umlösen in heissem Wasser und Fällen der filtrirten und mit etwas Kochsalz versetzten Lösung mit rauchender Salzsäure wird das neue Product rein erhalten. Dasselbe ergab bei der Analyse Zahlen, welche auf ein saures Natriumsalz einer Naphthylendiamin- α -disulfosäure hinweisen.

Berechnet für $C_{10}H_8$		$\left. \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_2Na \\ SO_2H \end{array} \right\}$	Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
N	8.24		8.48	—	—	— pCt.
S	18.82		—	18.77	18.83	— »

Dieser Körper hinterlässt, auf dem Platinblech geglüht, eine aus Natriumsulfat bestehende Asche; er ist in siedendem Wasser leicht löslich und wird durch Salzsäure aus seiner Lösung als sandiges, aus wohl ausgebildeten oft zu Zwillingen verwachsenen Prismen bestehendes Krystallmehl gefällt, während Kochsalzlösung eine Fällung von feinen spitzen Nadelchen hervorruft. Die wässrige Lösung mit Chlorkalium versetzt, scheidet beim Sieden das schwerlösliche saure Calciumsalz

in kleinen schiefen Prismen aus, und auf gleiche Weise lässt sich ein saures Baryumsalz bereiten.

Das Verhalten gegen Alkalien und Silbersalze entspricht dem der vorstehend geschilderten γ -Monosulfosäure, nur oxydirt sich diese Säure langsamer als jene.

Die wässrige Lösung dieses sauren Natriumsalzes fluorescirt schön grün, doch nur bei Abwesenheit von Mineralsäuren. Eisenchlorid, zu dieser wässrigen Lösung gefügt, bewirkt eine prächtige, tief smaragdgrüne Färbung, welche noch intensiver ist, als die der γ -Monosulfosäure.

Die Azinreaction liefert das Natriumsalz der Naphtophenanthrazindisulfosäure als fast durchsichtige, citronengelbe Gallerte, welche durch kein Mittel zur Krystallisation zu bewegen war. Die Schwefelsäurereaction dieses Azins ist sehr charakteristisch, bläulich fuchsinroth, beim Verdünnen erst gelb, dann orange. Die Eurhodolschmelze verläuft sehr glatt, und liefert ein in Wasser völlig unlösliches Eurhodol, dessen tief grünblaue Schwefelsäurelösung beim Verdünnen zunächst violett, dann bordeauxroth wird, und schliesslich bei weiterem Verdünnen das freie Eurhodol in Form gelbbrauner Flocken fallen lässt. Die Monoxyeurhodole liefern beim Verdünnen ihrer Schwefelsäurelösung stets die Sulfate, welche durch Wasserzusatz nicht zerlegt werden.

Die vorstehende Untersuchung umfasst alle β -Naphtol- und β -Naphtylaminderivate, deren sich die Technik zur Zeit bedient. Mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Reactionen dürfte es un schwer gelingen, jeden hierher gehörigen Azofarbstoff auf seinen Ursprung zurückzuführen. Doch möchte ich zur Vermeidung von Enttäuschungen bemerken, dass es, bei der immerhin grossen Aehnlichkeit vieler der hier beschriebenen Substanzen unter sich, nicht räthlich ist, derartige Reductionsproducte lediglich nach den hier gemachten Angaben identificiren zu wollen. Es dürfte sich vielmehr empfehlen, das erzielte Resultat jederzeit durch Herstellung des entsprechenden Körpers aus einem passend gewählten Azofarbstoff bekannter Zusammensetzung und vergleichende Prüfung des so erlangten Präparates mit dem aus dem zu untersuchenden Farbstoff erhaltenen zu controlliren. Da zu einem derartigen Controlversuch die Menge von 1 g eines annähernd reinen Farbstoffes völlig ausreicht, so kann weder der für eine derartige Controle nöthige Aufwand an Zeit noch an Material hindernd ins Gewicht fallen. Gerade bei diesen Körpern ist der ganze Habitus derselben, sowie die unter möglichst gleichen Verhältnissen anzustellende vergleichende Beobachtung zur Erlangung eines völlig sicheren Resultates ebenso wichtig, wie die einzelnen Reactionen, durch welche ich die verschiedenen Substanzen zu charakterisiren versucht habe.

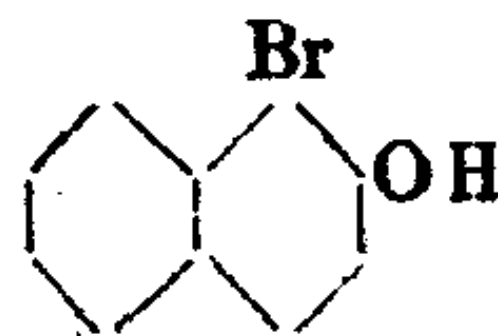
Zum Schluss genüge ich der angenehmen Pflicht, Hrn. R. Zaertling, welcher mich bei diesen Untersuchungen mit grossem Eifer und Geschick unterstützt hat, meinen besten Dank zu sagen.

Organisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule zu Berlin.

641. Otto N. Witt: Ueber die Constitution der β -Naphtol- α -monosulfosäure.

(Eingegangen am 20. December.)

Die sogen. β -Naphtol- α -sulfosäure bildet sich bekanntlich regelmässig als Nebenproduct der Schäffer'schen Säure bei der Sulfirung des β -Naphtols sowohl in der Wärme¹⁾ als auch in der Kälte²⁾. Sie wird ferner in bemerkenswerth glatter Weise durch Kochen der von der Badischen Anilin- und Sodafabrik entdeckten β -Diazonaphtalin- α -sulfosäure mit angeäuertem Wasser erhalten³⁾. Ueber die Constitution dieser für die Farbenfabrikation ausserordentlich wichtig gewordenen Säure haben Armstrong⁴⁾, Claus und Volz⁵⁾, und Reverdin und Nölting⁶⁾ Untersuchungen angestellt. Armstrong, welchem es gelang, durch Behandlung mit Brom diese Säure in ein Monobrom- β -Naphtol überzuführen, für welches er die Constitution



als erwiesen betrachtet, nimmt eine entsprechende Stellung auch für die Sulfosäure an. Zu demselben Schlusse kommen auch Reverdin und Nölting, indem sie zugleich darauf hinweisen, dass der durch eine derartige Stellung bedingte Eintritt der Azogruppe in die β_2 -Stellung bei Bildung der entsprechenden Farbstoffe eine will-

¹⁾ F. Bayer & Co., D. R.-P. 18027 (1881).

²⁾ Leonhardt & Co., D. R.-P. 33857 (1884).

³⁾ Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R.-P. 20760 (1881).

⁴⁾ Armstrong, diese Berichte XV, 200.

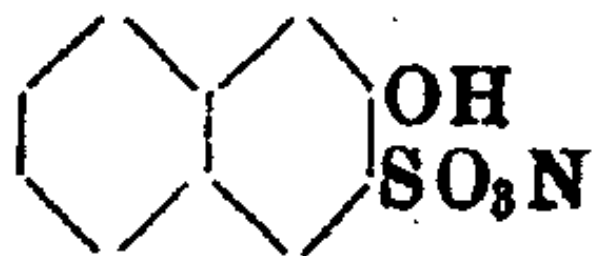
⁵⁾ Claus und Volz, diese Berichte XVIII, 3154.

⁶⁾ F. Reverdin und E. Nölting, La constitution de la naphthaline, pag. 52 (1887).

kommene Erklärung für die Eigenartigkeit dieser Farbstoffe sowohl, als auch für die auffallende Langsamkeit ihrer Bildung bietet. Dass die Stellung der Sulfogruppe bei dieser Säure einen ungewöhnlichen Einfluss auf die Farbstoffbildung ausübt, wird auch durch die Unfähigkeit der zugehörigen β -Naphthylamin- α -Sulfosäure, Azofarbstoffe zu liefern (siehe die vorstehende Abhandlung), erwiesen.

Gegen den Armstrong'schen Stellungsnachweis lässt sich geltend machen, dass das α -Brom- β -naphthol sehr wohl auch das durch die nascirende Bromwasserstoffsäure gebildete Spaltungsproduct einer intermediär entstandenen Bromnaphtholsulfosäure sein kann und daher nicht nothwendiger Weise das Bromatom in gleicher Stellung enthalten muss, in welcher die Sulfogruppe sich anfänglich befand.

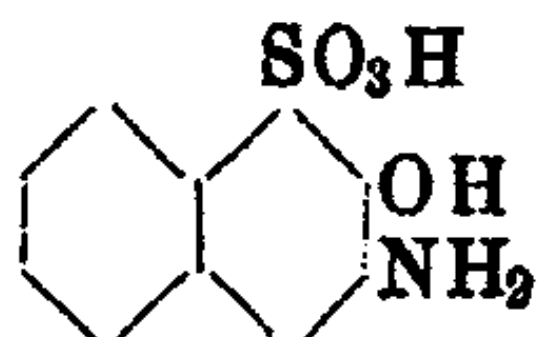
Claus und Volz sind auf Grund einer Ueberführung dieser Säure in ein Dichlornaphthalin vom Schmelzpunkt 61° , für welches sie, wie mir scheint, ohne genügende Begründung, die Stellung β_1 - β_2 annehmen, dazu gelangt, der fraglichen Naphtholsulfosäure die Constitution



zu ertheilen.

Es schien mir von Interesse, auf einem neuen Wege die Stellungenbestimmung bei dieser Säure zu versuchen. Eine Gelegenheit dazu bot sich durch Herstellung des in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Amidoderivates dieser Säure.

War die Armstrong'sche Stellungenbestimmung richtig, dann konnte dieser Amidonaphtholsulfosäure nur die Stellung



zukommen, da Azogruppen bekanntlich niemals in die Metastellung zu vorhandenem Hydroxyl treten und somit die Möglichkeit einer Besetzung der zweiten α -Stellung durch die Azogruppe ausgeschlossen erschien.

War diese Annahme richtig, dann musste diese Amidonaphtholsulfosäure durch Abspaltung der Sulfogruppe ein Amidonaphthol von der Stellung β_1 - β_2



liefern, welches sich voraussichtlich zu dem bisher vergeblich gesuchten dritten isomeren Naphtochinon oxydiren lassen würde.

Die auf Grund dieser Erwägung angestellten Versuche haben bewiesen, dass die Armstrong'sche Constitutionsformel für diese Säure unhaltbar ist. Ob sie durch die von Claus und Volz vorgeschlagene ersetzt werden kann, darüber sind Versuche im Gange, welche durch den Eintritt der Ferien unterbrochen wurden, über deren Ergebnisse demnächst zu berichten, ich mir indessen vorbehalte.

Erhitzt man die beschriebene Amidonaphtolsulfonsäure im zugeschlossenen Rohre mit concentrirter Salzsäure während 4—5 Stunden auf 120°, so findet sich in den Röhren eine weisse Krystallisation eines neuen Körpers, während gleichzeitig sehr geringe Mengen der Säure unter Verkohlung zersetzt sind. Die von dem weissen Körper abfiltrirte wässrige Mutterlauge enthält geringe Mengen desselben Körpers gelöst, daneben sehr reichliche Mengen von Schwefelsäure und Chlorammonium. Es war also nicht nur die Sulfogruppe abgespalten, sondern auch die Amidogruppe durch Hydroxyl ersetzt worden und der ausgeschiedene weisse Körper konnte kaum etwas anderes sein, als ein Dioxynaphtalin. Da er ziemlich grosse Tendenz zeigte, an der Luft sich unter Dunkelfärbung zu zersetzen, so wurde von seiner Reindarstellung vor der Hand abgesehen. Er wurde vielmehr in einer grossen Menge siedenden Wassers aufgenommen, die filtrirte Lösung wurde gut gekühlt und mit einer Lösung von Eisenchlorid versetzt. Es schieden sich gelbe Flocken eines Chinons aus, welche in Aether aufgenommen wurden. Beim Einengen der ätherischen Lösung schied das Chinon in granatrothen Krystallkörnern sich ab.

Ogleich nun diese Körner den gelben Nadeln des β -Naphtochinons, welche man bei der gewöhnlichen Darstellung desselben erhält, durchaus nicht ähnlich sahen, zeigten sie sich doch chemisch als völlig identisch mit demselben. Als schärfster Beweis für die Identität dieses Chinons mit dem gewöhnlichen β -Naphtochinon wurde aus dem erhaltenen Product durch Behandlung desselben mit Orthophenylen-diamin das zugehörige Naphtophenazin dargestellt und in gewohnter Weise durch wiederholte Destillation, Darstellung des Sulfats (wobei der früher von mir beschriebene Dimorphismus auftrat, welcher bei einem symmetrischen Naphtophenazin, wie ein solches vom γ -Naphtochinon deriviren müsste, nicht denkbar ist) und schliessliche Krystallisation der Base aus Benzol gereinigt. Durch Krystallform, Schwefelsäurereaction und den scharf bei 142.5° liegenden Schmelzpunkt erwies sich dieses Azin als absolut identisch mit dem seiner Zeit von mir beschriebenen, auf verschiedene Weisen erhaltenen α -, β -Naphtophenazin.

Auch das aus dem erhaltenen Chinon bereitete Hydrazid entsprach durchaus dem Hydrazid des β -Naphtochinons.

Es geht daraus hervor, dass die Amidogruppe in der Amido- β -naphtol- α -sulfosäure die Stellung α^1 einnimmt und dass somit auch die

Azogruppe in diese Stellung eingegriffen haben muss. Ein Besetztsein dieser Stelle durch die Sulfogruppe, wie ein solches durch die Armstrong'sche Constitutionsformel angenommen wird, ist somit nothwendigerweise ausgeschlossen.

Organisches Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

642. Edmund O. von Lippmann: Ueber einige seltenere Bestandtheile der Rübenasche.

(Eingegangen am 22. December.)

Anknüpfend an die im letzten Hefte dieser Berichte gegebene Mittheilung von Hrn. Baumert, das regelmässige Vorkommen von Borsäure in der Asche des Weines und Weinstockes betreffend, gestatte ich mir zu erwähnen, dass sowohl die Asche vieler Zuckermuster, als auch die von Zuckerrüben und Rübenblättern gleichfalls die Anwesenheit von Borsäure erkennen lässt; die Reactionen sind meist so deutlich und unzweifelhaft, dass das Vorhandensein von mehr als bloss minimalen Spuren vermuthet werden darf, doch reichen meine Beobachtungen nicht aus, um auf die Häufigkeit oder Regelmässigkeit dieses Vorkommens einen bestimmten Schluss zu ziehen.

Ein selteneres Element, das sich in oft recht erheblicher Menge in den Schlempekohlen, die bei der Verarbeitung von Melassen gewonnen werden, anhäuft, ist das Vanadin; seine Anwesenheit macht sich durch auffällige Färbungen (meist blau oder blaugrau) bemerklich, und der Procentgehalt der Schlempekohle an diesem Körper kann kein allzugeringer sein, da es mir (schon vor etwa acht Jahren) gelang, aus ausgesuchten Stücken, die dem Vorrathe einer rheinischen Fabrik entnommen waren, nach dem von Fresenius angegebenen Verfahren, ca. 1.5 g reines vanadinsaures Natrium abzuscheiden. Auch an den Schlempekohlen der hiesigen (Rositzer) Zucker-Raffinerie sind die oben erwähnten Färbungen schon wiederholt beobachtet worden; genauere quantitative Bestimmungen liegen indess noch nicht vor, auch ist nicht festgestellt, in welcher Verbindungsform das Vanadium vorhanden ist. Erwähnt sei noch, dass Wachtel schon vor mehreren Jahren Vanadin auf Grund qualitativer Reactionen in der Rübenpottasche vermuthete.

Von anderen metallischen Elementen finden sich Mangan, Cäsium und Kupfer spurenweise in der Asche von Rüben, Rübenblättern und

Rübenproducten; Mangan, und wie ich glaube auch Kupfer, hat bereits Dubrunfaut nachgewiesen, doch ist es stets schwierig, alle anderen Quellen, welche Spuren Kupfer liefern können, mit Bestimmtheit auszuschliessen. Das Vorkommen von Cäsium lässt sich mit dem Spektroskop scharf erkennen, und da man, auf Grandeau's Untersuchung hin, fast in allen einschlägigen Werken nur den Rubidiumgehalt der Rübenasche angeführt findet, so sei dieser Umstand hier besonders erwähnt; die Menge des Cäsiums ist aber jedenfalls eine äusserst geringe, denn während Rubidium bis zu 0.2 pCt. vorkommen soll, gelingt bei Cäsium die Abscheidung und quantitative Bestimmung auf keinem der üblichen Wege, zum mindesten nicht aus den, in einem gewöhnlichen Fabriks-Laboratorium zu bewältigenden Mengen Rohmaterial.

648. J. Herzig und S. Zeisel: Beiträge zur Kenntniss der Passivität gewisser Polyketone gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 15. December.)

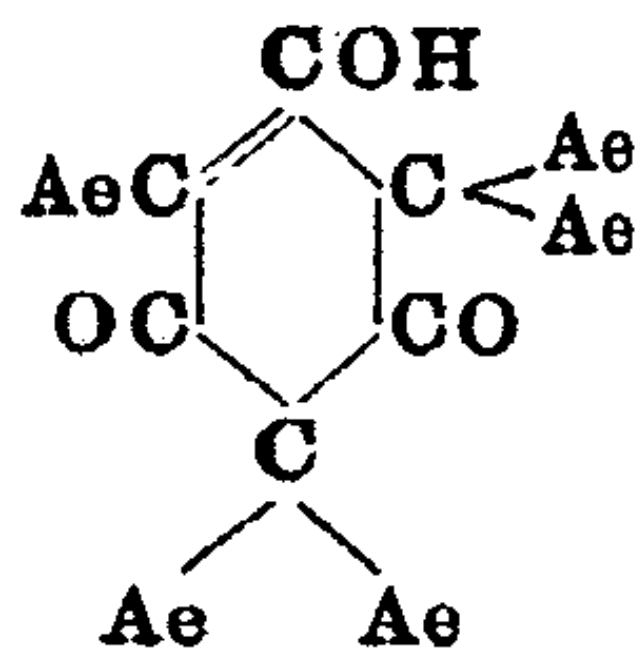
In einer uns soeben zu Gesicht gekommenen Abhandlung¹⁾ zeigt Fr. Kehrman, dass der Eintritt von Halogen oder Alkyl für Wasserstoff die Reactionsfähigkeit von Parachinonen gegen Hydroxylamin auf die Hälfte herabsetzt oder vollständig vernichtet, je nachdem die Nachbarstellen eines oder beider Carboxyle von der Substitution betroffen werden. Diese interessante Beobachtung giebt uns Anlass, an eine vor Kurzem von uns gemachte Erfahrung²⁾ zu erinnern, die unter denselben Gesichtspunkt zu stellen ist.

Wiewohl die Bildungsweise und das Verhalten des von uns dargestellten Pentaäthylphloroglucins ganz ausser Frage stellen, dass diese Verbindung ein Metadiketon ist, hat sich doch gegen alles Erwarten herausgestellt, dass es auf keinerlei Weise gelingt, diesen Körper in die entsprechende Isonitroso- beziehungsweise Phenylhydrazinverbindung überzuführen, im Gegensatz zum Phloroglucin selbst, dessen Trioxim durch Baeyer bekannt geworden ist. Auch in unserem Falle lässt sich kein anderer Grund für das Versagen dieser bisher für ganz allgemein gehaltenen Reactionen denken als der vollständige Mangel von Wasserstoffatomen an den den Carbonylen benachbarten

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3315.

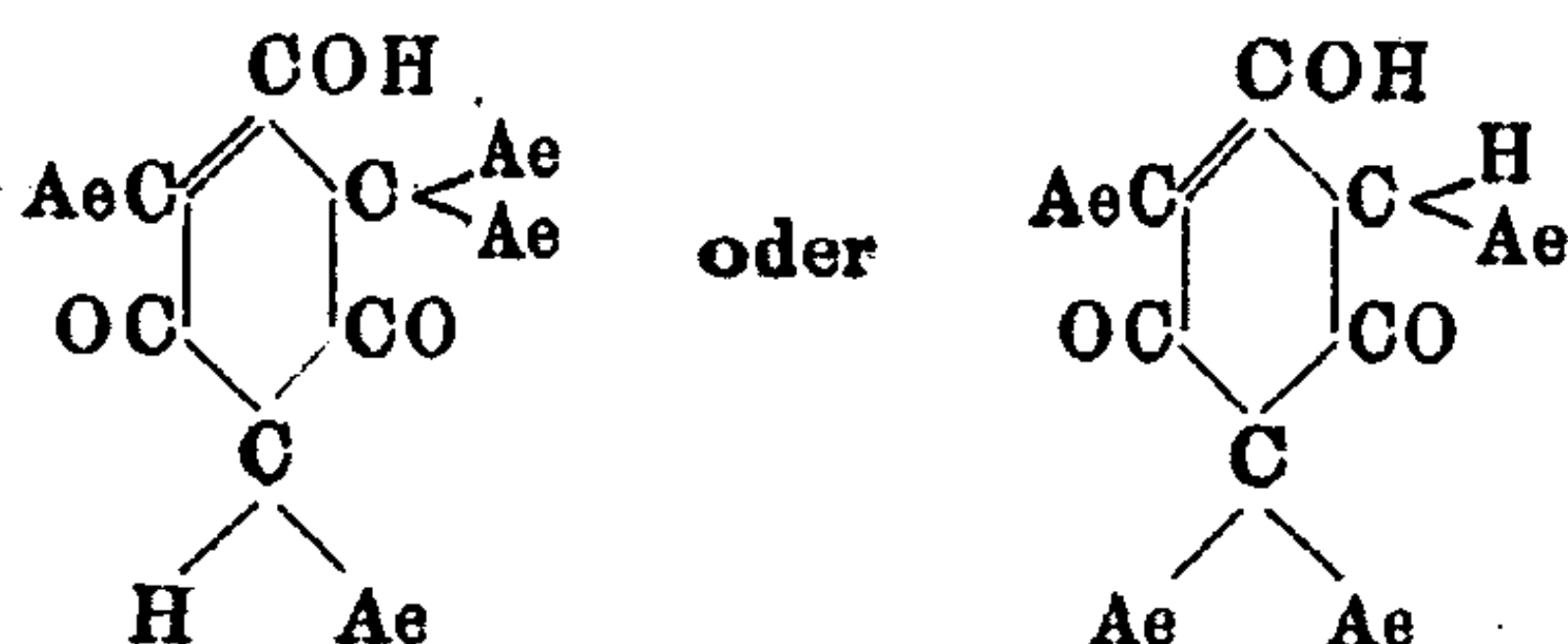
²⁾ Monatsh. für Chemie IX, 217 und 382.

Stellen, wie er aus der für uns für das bisecondäre Pentäthylphloroglucin ermittelten Formel



ersichtlich wird.

Aber auch das Tetraäthylphloroglucin, dem die Formel



zukommt, wird weder von Hydroxylamin noch von Phenylhydrazin, die Versuchsbedingungen mögen welche immer sein, verändert.

Es scheint demnach unter Umständen schon die weit vorgeschrittene aber noch nicht ganz vollendete Substitution der Orthowasserstoffatome durch Alkyl die Ersetzbarkeit der Carbonylwasserstoffatome aufzuheben nicht bloss durch den Hydroxylamin- sondern auch durch den Phenylhydrazinrest. Dieser Einfluss einer derartigen Substitution macht sich nicht bloss, wie Kehrmann gezeigt hat, bei Chinonen der Ortho- oder Parareihe geltend, sondern auch bei Meta-Diketonen und voraussichtlich noch bei anderen Klassen von Carbonylverbindungen.

Wir werden nicht verabsäumen, das secundäre Hexaäthylphloroglucin, von dem wir bisher eine nur ungenügende Menge in Händen hatten, sowie das secundäre Pentamethylphloroglucin von Margulies und andere Verbindungen, auf die wir in Verfolg unserer Untersuchungen über »Bindungswechsel bei Phenolen« gestossen sind, in der hier angedeuteten Richtung zu prüfen, selbstverständlich ohne im Uebrigen Hrn. Kehrmann's Arbeitsgebiet zu tangiren.

Wien, den 13. December 1888.

644. S. Forsling: Ueber die Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Brönner'sche β -Naphtylaminsulfosäure ($\beta_1 = \beta_2$).

(Eingegangen am 22. December.)

Die Brönner'sche Naphtylaminsulfosäure, die ich früher¹⁾ beschrieben habe, wurde bei 160° C. getrocknet bis zur Entfernung des Krystallwassers. Darauf wurde sie mit 3 bis 4 Theilen rauchender Schwefelsäure in einem Kolben auf circa 110° C. erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich in Wasser löste. Wenn die Umwandlung der Monosulfosäure in die Disulfosäure vollendet war, wurde die Lösung in Wasser gegossen und mit Baryt neutralisirt. Das Baryumsalz wurde entweder mit Kaliumcarbonat in Kaliumsalz oder mit Ammoniumcarbonat in Ammonsalz übergeführt. Diese beiden Salze krystallisiren nämlich in grossen, dicken Krystallen, wodurch es leicht war, die Disulfosäure von Verunreinigungen zu trennen.

Bei dieser Reaction habe ich hauptsächlich nur eine β -Amidonaphtalindisulfosäure erhalten. Diese war mit nur ganz kleinen Quantitäten von einer anderen Säure verunreinigt, insbesondere wenn die Operation so rasch als möglich verlief und die Temperatur um 110° erhalten wurde. Bei höherer Temperatur und längerer Operationsdauer wurde das Nebenproduct vermehrt.

Aus den oben erwähnten Kalium- und Ammonsalzen sind die übrigen Derivate dargestellt.

1. β -Amidonaphtalindisulfosäure.

Die freie β -Amidonaphtalindisulfosäure erhält man nicht, wenn man die Lösung eines neutralen Salzes dieser Säure ansäuert, weil sich hierbei das entsprechende saure Salz bildet. Nur aus dem Baryumsalze und Schwefelsäure ist es mir gelungen die freie Amidonaphtalindisulfosäure zu erhalten. Sie krystallisirt in weissen Nadelchen, welche in Wasser äusserst leicht löslich sind. In Alkohol ist sie dagegen schwer löslich. Die verdünnte wässrige Lösung dieser Säure fluorescirt schwach blau.

Neutrale Salze der β -Amidonaphtalindisulfosäure.

Diese Salze sind in Wasser leicht löslich, woraus sie mit Ausnahme der Kalium- und Ammonsalze in weissen Nadeln oder Blättern krystallisiren. Wenn man zu ihren Lösungen eine Säure fügt, so erhält man, wie oben erwähnt, nicht die freie Disulfosäure, sondern die ent-

¹⁾ Diese Berichte XX, 76.

sprechenden sauren Salze. Sie können mit Ausnahme des Ammonsalzes auf 180° C. erhitzt werden.

Kaliumsalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in grossen, gelben Krystallen, welche über Schwefelsäure langsam und unvollständig verwittern.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	18.68	18.79 pCt.
H ₂ O	8.32	8.67 »

Ammonsalz, $C_{10}H_5NH_2(SO_3NH_4)_2 + H_2O$, krystallisirt aus kalter wässriger Lösung in grossen, rothen, asymmetrischen Krystallen, welche sich schon makroskopisch pleochroitisch zeigen. Die vorherrschenden Formen sind das Prisma und die Basis, daneben treten untergeordnet die beiden anderen Pinakoide sowie das Doma auf. Das Salz verwittert nicht. Ueber 100° erhitzt, wird es zersetzt, indem Ammoniak entweicht unter Zurücklassung des sauren Salzes.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
C	34.14	33.80 pCt.
H	5.52	4.79 »
N	11.69	11.83 »
S	18.09	18.03 »

Das Natriumsalz krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche über Schwefelsäure leicht verwittern. Dieses Salz ist von allen dargestellten Salzen das löslichste. Es ist aus dem Ammonsalze mit Natronlauge dargestellt.

Die Calcium- und Baryumsalze sind auch aus dem Ammonsalze mit den entsprechenden Hydraten dargestellt. Jenes krystallisirt in Blättern, dieses in warzenförmig gruppierten Nadelchen.

Saure Salze der β -A midonaphtalindisulfosäure.

Die sauren Salze dieser Säure sind in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, weshalb sie beim Ansäuern der Lösungen entsprechender neutraler Salze ausfallen. Hierbei bilden sie, wenn die Lösung des neutralen Salzes allzu concentrirt war, lange, feine, weisse Nadeln.

Kaliumsalz, $C_{10}H_5NH_2 \begin{matrix} SO_3 \cdot OK \\ SO_3 \cdot OH \end{matrix} + H_2O$, verwittert unbedeutend über Schwefelsäure. Bei 100° erhitzt, giebt das Salz sein Krystallwasser ab.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	10.68	10.89 pCt.
H ₂ O	5.11	5.01 »

Natriumsalz, $C_{10}H_5NH_2 \begin{cases} SO_2 \cdot ONa \\ SO_2 \cdot OH \end{cases} + 2H_2O$, verwittert unvollständig über Schwefelsäure.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Na	6.20	6.37 pCt.
H ₂ O	9.52	9.97 »

Ammonsalz, $C_{10}H_5NH_2 \begin{cases} SO_2 \cdot ONH_4 \\ SO_2 \cdot OH \end{cases}$, ist wasserfrei.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	8.62	8.75 pCt.

2. Diazonaphtalindisulfosäure.

Die freie Diazonaphtalindisulfosäure habe ich nicht hergestellt. Ihre Salze sind aus den sauren Salzen der Amidonaphtalindisulfosäure durch Behandeln mit salpetriger Säure in Alkohol dargestellt. Sie sind ziemlich beständig und können ohne Zersetzung mit absolutem Alkohol gekocht werden. Beim Erhitzen mit Wasser geht Stickstoff reichlich weg.

Kaliumsalz, $C_{10}H_5 \begin{cases} N=N \\ SO_2 \\ SO_2 \cdot OK \end{cases}$, krystallisiert in gelben, mikroskopischen, rhombischen Tafeln. Die Umwandlung des sauren Kaliumsalzes der Amidonaphtalindisulfosäure in dieses Salz geht äusserst langsam vor sich.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	8.32	7.96 pCt.
K	11.50	11.08 »

Ammonsalz, $C_{10}H_5 \begin{cases} N=N \\ SO_2 \\ SO_2 \cdot ONH_4 \end{cases}$, ist dem Kaliumsalze vollständig ähnlich.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	13.14	12.69 pCt.
S	19.49	19.33 »

Natriumsalz krystallisiert in gelben Nadeln.

3. β -Chlornaphtalindisulfosäure.

Das Kaliumsalz der Diazonaphtalindisulfosäure wurde in kleinen Portionen zu einer Lösung von Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure gesetzt. Unter reichlicher Stickstoffentwicklung wurde das

Kaliumsalz in β -Chlornaphtalindisulfosäure übergeführt. Die saure Lösung wurde mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Nach wiederholtem Krystallisiren aus kaltem Wasser wurde das Kaliumsalz dieser Säure, welches in Wasser leicht löslich war, von Chlorkalium getrennt.

Kaliumsalz, $C_{10}H_5Cl \left\langle \begin{array}{l} SO_2 \cdot OK \\ SO_2 \cdot OK \end{array} \right. + 5H_2O$, krystallisirt in weissen Nadelchen. Beim Stehen über Schwefelsäure verlor das Salz 3 Moleküle Krystallwasser. Beim Erhitzen auf $100^\circ C$. geht alles Krystallwasser weg.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
K	15.86	16.00 pCt.
H ₂ O	18.96	18.42 »
wovon im Exiccator:		
H ₂ O	12.30	11.93 »

Chlorid der β -Chlornaphtalindisulfosäure.

Das obenerwähnte Kaliumsalz wurde getrocknet und mit Phosphorpentachlorid erwärmt, wobei die Mischung schmolz und nach dem Erkalten eine feste, schwach gelbe Masse bildete, die nach dem Behandeln mit Wasser in Benzol gelöst wurde. Hieraus krystallisirt das so erhaltene Chlorid in dicken Tafeln, welche schon nach der ersten Krystallisation bei 124.5° schmolzen. Dieses Chlorid ist in Benzol leicht löslich, woraus es beim Zusatze von Ligroin, worin es schwer löslich ist, als ein mikrokrySTALLINISCHES, weisses Pulver ausfällt. Am leichtesten löst es sich in Chloroform, woraus es in kleinen farblosen Prismen krystallisirt. Sein Schmelzpunkt war $124.5^\circ C$.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	29.93	29.62 pCt.

Trichlornaphtalin.

Das obenerwähnte Chlorid wurde mit Phosphorpentachlorid destillirt. Das Destillat wurde aus Alkohol, worin es schwer löslich war, krystallisirt und darauf mit Wasserdampf destillirt. Das so behandelte Trichlornaphtalin war rein weiss. Es löst sich äusserst leicht in Chloroform. Aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol krystallisirt es in dendritischen Aggregaten von feinen Nadelchen. Es schmolz bei $91^\circ C$.

Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Cl	45.35	46.00 pCt.

Weil dieses Trichlornaphtalin aus der Brönner'schen Amido-naphtalinsulfosäure hergestellt ist, welche die Amido- und Sulfogruppe in der Stellung $\beta_1 = \beta_2$ hat, so folgt, dass dieses Trichlornaphtalin zwei

Chloratome in der Stellung $\beta_1 = \beta_2$ hat. Die Stellung des dritten Chloratoms in dem Naphtalinkerne ist nicht bekannt. Ich habe versucht, das Kaliumsalz der Diazonaphtalindisulfosäure durch Kochen mit absolutem Alkohol in Naphtalindisulfosäure zu verwandeln, aber diese Reaction gelang mir nicht.

Atterberg¹⁾ hat durch Einwirkung von Chlor auf α -Nitronaphtalin ein Trichlornaphtalin mit dem Schmelzpunkt 90°C . erhalten. Ob dieses Trichlornaphtalin mit dem meinigen identisch ist oder nicht, kann ich jetzt nicht bestimmen. Sind sie identisch, so hat mein Trichlornaphtalin ein Chloratom in einer α -Stellung und die beiden übrigen in der Stellung $\beta_1 = \beta_2$.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala, im December 1888. Universitäts-Laboratorium.

645. A. Voswinkel: Ueber das Orthodiäthylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 21. December.)

Da ich das Orthodiäthylbenzol mittelst der Friedel-Crafts'schen Synthese nicht erhalten hatte²⁾, so interessirte es mich, genannten Kohlenwasserstoff in anderer Weise darzustellen und zwar wählte ich hierzu die Fittig'sche Synthese ausgehend vom Orthodichlorbenzol.

Die Einwirkung des Natriums auf das Gemisch von Orthodichlorbenzol und Aethylbromid begann schon nach wenigen Minuten und verlief so heftig, dass ich durch starkes Abkühlen die Reaction mässigen musste. Nach Verlauf von zwölf Stunden war die Umsetzung zu Ende, das flüssige Reactionsproduct wurde mit sammt dem von den Halogensalzen herrührenden Aetherauszug der fractionirten Destillation unterworfen. Bis 190°C . destillirte verhältnissmässig wenig, auch konnte beim Steigern der Temperatur bis auf 220°C . nicht mehr viel übergetrieben werden. Der Rückstand bestand in einer amorphen, weichen, harzartigen Masse, aus welcher nichts krystallinisches erhalten werden konnte. Die unter 190°C . siedenden Fractionen sammelten sich schliesslich hauptsächlich zwischen 180 bis 185°C . an. Jedoch muss ich bemerken, dass die Ausbeute herzlich

¹⁾ Diese Berichte IX, 926.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2829.

schlecht war und ich aus 300 g Orthodichlorbenzol nur ca. 25 g des rohen Kohlenwasserstoffes erhalten habe.

o-Diäthylbenzol, $C_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot C_2H_5$, aus dem reinen Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure dargestellt, ist eine farblose, das Licht stärker als Wasser brechende Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch und vom spec. Gewicht 0.8662 bei $\frac{18^\circ C.}{4^\circ C.}$. Es siedet constant zwischen $184 - 184.5^\circ C.$ und wurde bei $-20^\circ C.$ dickflüssig.

Mit Pikrinsäure verbindet es sich nicht.

0.364 g lieferten bei der Verbrennung 1.195 g Kohlensäure = 0.325 g Kohlenstoff und 0.343 g Wasser = 0.0381 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_{10}H_{14}$	Gefunden
C	89.58	89.28 pCt.
H	10.44	10.46 »

Durch Kaliumpermanganat in wässriger, alkalischer Lösung wird es zu *o*-Phtalsäure oxydirt.

Der oben erwähnte zwischen $180 - 185^\circ C.$ siedende rohe Kohlenwasserstoff löste sich in gleichem Volumen concentrirter und dem halben Volumen mässig rauchender Schwefelsäure nach kräftigem Schütteln und Erhitzen auf $50 - 60^\circ$ bald auf. Durch Zusatz von Eis wurde die Sulfonsäure abgeschieden und hierauf in das Baryumsalz übergeführt.

o-Diäthylbenzolsulfosaures Baryum, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in kleinen centriscch geordneten Prismen, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

0.696 g des Salzes verloren bei $110 - 120^\circ C.$ 0.028 g Krystallwasser.

	Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + H_2O$	Gefunden
H_2O	3.09	3.11 pCt.

0.426 g lieferten 0.172 g Baryumsulfat = 0.101 g Baryum.

	Berechnet	Gefunden
Ba	23.4	23.7 pCt.

Das Kaliumsalz dieser Sulfonsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und konnte deshalb nicht krystallisirt erhalten werden. In concentrirter Lösung wird es durch Alkohol amorph gefällt, ist jedoch im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löslich.

o-Diäthylbenzolsulfamid, $C_{10}H_{13}SO_2NH_2$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farblosen, rhombischen Tafeln, welche bei $119^\circ C.$ schmelzen. (Das Amid der *m*-Diäthylbenzolsulfonsäure schmilzt bei $101 - 102^\circ C.$ und dasjenige der *p*-Diäthylsulfonsäure bei $85^\circ C.$)

Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff erhielt ich ein flüssiges Nitroproduct, welches beim Erhitzen explodirte, wahrscheinlich also ein Trinitro-*o*-diäthylbenzol. Jedoch

stand mir selbiges nur in geringer Menge zur Verfügung, so dass ich von einer weiteren Untersuchung absehen musste.

Tetrabrom-*o*-diäthylbenzol, $C_6(C_2H_5)_2Br_4$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben Prismen, welche bei $64.5^\circ C.$ schmelzen.

0.225 g des Salzes lieferten 0.374 g Bromsilber.

Ber. für $C_{10}H_{10}Br_4$	Gefunden
Br 71.11	70.66 pCt.

646. A. W. Palmer: Ueber Pentamidotoluol.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 21. December.)

[Aus dem I. Berliner chemischen Laboratorium No. DCOXXVII.]

Um zu dem Pentamidotoluol zu gelangen, wurden zunächst die bisher unbekanntenen Verbindungen, das Trinitrodibromtoluol $C_6 \cdot CH_3 \cdot (NO_2)_2 Br_2$ und das Trinitrodiamidotoluol $C_6 \cdot CH_3 \cdot (NO_2)_2 (NH)_2$ dargestellt, und dann letzteres durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure in das Chlorid des Pentamidotoluols übergeführt.

Trinitrodibromtoluol wurde erhalten durch Kochen des symmetrischen Dibromtoluols (Schmp. 39°) mit der 20fachen Gewichtsmenge einer Mischung von gleichen Volumen englischer Schwefelsäure und Salpetersäure (spec. Gew. 1:52). Es krystallisirt aus Alkohol in langen, schwach gelb gefärbten Prismen, welche bei $229-230^\circ$ schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

0.4154 g Substanz gaben bei 14° und 761 mm Druck 39 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
N	10.91	11.06 pCt.

Trinitrodiamidotoluol. Diese Verbindung entsteht aus dem eben beschriebenen Trinitrodibromtoluol, wenn man diese während 8 Stunden im Wasserbade unter Druck mit alkoholischem Ammoniak erhitzt. Das Reactionsproduct wurde abgesogen, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet kleine, gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 222° .

Stickstoffbestimmung:

0.2019 g Substanz gaben bei 14° und 768 mm Druck 465 ccm Stickstoff.

	Theorie	Versuch
N	27.24	27.38 pCt.

Pentamidotoluol. Trinitrodiamidotoluol wurde in der Kälte mit Zinn und Salzsäure reducirt. Aus der nahezu entfärbten Lösung

wurde das Zinndoppelsalz der Base durch Sättigung mit Salzsäuregas abgeschieden, darauf in wenig Wasser gelöst und durch Schwefelwasserstoff entzint. Aus dem Filtrate vom Schwefelzinn wurde wiederum durch Einleiten von Salzsäuregas das Chlorhydrat des Pentamidotoluols ausgefällt. Das Salz wurde abgesogen, mit Salzsäure und Aether gewaschen, darauf im Exsiccator über Kalk und Natronhydrat, und endlich bei 100° getrocknet.

Die Analyse zeigte, dass ein Trichlorhydrat des Pentamidotoluols vorlag.

- I. 0.2256 g Substanz gaben 0.1206 g Wasser und 0.2507 g Kohlensäure.
 II. 0.2078 g Substanz gaben bei 13° und 769 mm Druck 43.5 ccm Stickstoff.
 III. 0.1048 g Substanz gaben 0.1639 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_8CH_3(NH_2)_5 \cdot 3HCl$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	30.38	30.30	—	— pCt.
H	5.78	5.94	—	— „
N	25.31	—	25.03	— „
Cl	38.52	—	—	38.66 „

Die Verbindung bildet schneeweiße, mikroskopische Prismen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich sind. An der Luft werden die Krystalle schnell dunkel, ebenso nimmt die wässrige Lösung derselben beim Stehenlassen eine blaue Farbe an; mit Eisenchlorid erhält man einen schwarzen, amorphen Niederschlag. Wenn zu einer concentrirten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base die Hälfte ihres Volumens concentrirter Schwefelsäure langsam zugesetzt wird, so scheidet sich beim Erkalten eine Masse verflochtener Prismen aus, die aus dem Sulfat des Pentamidotoluols bestehen. Diese Krystalle sind im Wasser leicht, in concentrirten Säuren sehr wenig löslich.

Fügt man zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so fällt ein Platindoppelsalz allmählich in schwarzen Krystallen nieder.

- I. 0.3438 g Substanz gaben 0.13 g Platin.
 II. 0.2316 g Substanz gaben 0.0872 g Platin.

	Theorie für $2[C_8(CH_3)(NH_2)_5 \cdot 3HCl] \cdot PtCl_4$	Versuche	
		I.	II.
Pt	37.41	37.81	37.65 pCt.

Die wässrige Lösung des salzsauren Pentamidotoluols giebt mit wässriger Pikrinsäurelösung einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Das feste Chlorid erleidet unter der Einwirkung von Benzoylchlorid und ferner beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid Veränderungen, über welche ich in nächster Zeit berichten werde, da ich das Studium des Pentamidotoluols und seiner Derivate fortzusetzen gedenke.

Berlin, den 21. December 1888. I. Berliner Universitäts-Laborat.

647. B. Tollens und F. Mayer: Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse des Paraformaldehydes mittelst Raoult's Gefriermethode.

(Eingegangen am 20. December.)

Im 7. Hefte dieses Jahrganges dieser Berichte haben wir auf Seite 1566 die Resultate mitgetheilt, welche wir in einer Reihe von Gefrierversuchen nach Raoult's Methode erhalten hatten. Heissbereitete Lösungen von Oxymethylen in Wasser zeigten Gefrierpunktsdepressionen, welche genügend genau den für die Formel, CH_2O , des einfachen Formaldehydes berechneten, entsprechen.

Hierdurch, war bewiesen, dass in unseren bei 130° hergestellten Lösungen statt des ursprünglich vorhandenen Oxymethylens wirkliches Formaldehyd vorhanden war. Wie wir damals schon andeuteten, war jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei längerem Stehen dieser Lösungen Polymerisation und Rückverwandlung in Oxymethylen oder derartiges eintreten möchte, was sich durch Verringerung der Gefrierpunktsdepression zeigen musste.

Wir haben deshalb die im April und Mai bereiteten Lösungen in Röhren eingeschmolzen aufbewahrt und im October wieder auf ihren Gefrierpunkt untersucht.

	Oxy- methylen auf 100 g Wasser	Beobachtete Depression	Gefrierpunkts- depression für 1 g Substanz A	$\frac{19}{A}$ Mole- cular- gewicht	Früher gefunde- nes Mole- cular- gewicht	Be- rechnet für CH_2O
Lösung I.	2.853 g	$\left. \begin{matrix} 1.58^\circ \\ 1.60^\circ \end{matrix} \right\} 1.59^\circ$	$\frac{1.59^\circ}{2.853} = 0.557^\circ$	34.1	34	30
» II.	2.742 g	$\left. \begin{matrix} 1.637^\circ \\ 1.617^\circ \\ 1.607^\circ \end{matrix} \right\} 1.620^\circ$	$\frac{1.620^\circ}{2.742} = 0.591^\circ$	32.1	34	—
» III. (v. 26. April)	1.663 g	$\left. \begin{matrix} 0.90^\circ \\ 0.90^\circ \end{matrix} \right\} 0.90^\circ$	$\frac{0.90^\circ}{1.663} = 0.551^\circ$	34.5	—	—

Aus diesen Zahlen, welche völlig mit den früher erhaltenen übereinstimmen, folgt unzweifelhaft, dass die genannten Lösungen sich selbst bei fast 6 monatelangem Stehen nicht polymerisirt haben, und dass in ihnen auch nach dieser Zeit noch wirkli h'e's Formaldehyd, CH_2O , vorhanden ist.

Diese verdünnten Lösungen zeigen noch die Eigenschaft, welche man an Lösungen des nach Analogie mit dem Acetaldehyd recht flüchtigen Formaldehydes vermuthen muss, nämlich diejenige, etwas

des letzteren abdunsten zu lassen, denn sie besitzen starken, stechenden Geruch; andererseits aber beweist die Anreicherung solcher Flüssigkeiten an Formaldehyd, wenn man sie eindampft oder über Schwefelsäure verdunsten lässt, dass während des Verdunstens sich das einfache Formaldehyd in eine weniger flüchtige Modification umwandelt; und das schliesslich hinterbleibende Oxymethylen besitzt unzweifelhaft ein bedeutend höheres Molekül als CH_2O .

Die einfachste Erklärung des Nichtverdampfens alles Formaldehydes beim Eindunsten seiner Lösungen, nämlich die Annahme der directen Umwandlung in Oxymethylen, trifft aber auf den schwer erklärlichen Umstand, dass das Oxymethylen ein in Wasser fast ganz unlöslicher Körper ist, den wir erst durch Erhitzen mit Wasser auf 130° wieder haben völlig in Lösung bringen können, und unmöglich kann das Oxymethylen in den 40 oder mehr Procente Formaldehyd enthaltenden Lösungen enthalten sein, welche man nach dem Darstellungsverfahren des Einen von uns ¹⁾ entweder in der ersten Flasche des Apparates gleich erhält oder doch durch Verdunsten oder Abdestilliren verdünnterer Lösungen gewinnt.

Lässt man Formaldehydlösungen über Schwefelsäure verdunsten, so wird die Flüssigkeit allmählich dicklich, und weiche Ausscheidungen füllen sie an, allmählich werden diese hart, opak, und schliesslich ist trockenes Oxymethylen vorhanden. Wie wir gefunden haben, lösen sich die weichen flockigen Massen, wenigstens bald nach dem Herausnehmen aus dem Dampftopfexsiccator, wenn man sie in Wasser von gewöhnlicher Temperatur bringt, im Laufe einer halben Stunde wieder auf, und auch die nach dem Stehen am Licht, jedoch ohne fortgesetzte Verdunstung, weiter sich aus der concentrirten Lösung abscheidenden Flocken lösen sich bis auf flockige oder zuweilen krystallinisch erscheinende Partikelchen ebenfalls allmählich in Wasser.

Es deutet dies Verhalten auf eine besondere, vom Oxymethylen von Butlerow und Hofmann verschiedene Modification des Formaldehydes in den concentrirten Lösungen, und dies musste mit Hilfe des Gefrierverfahrens zu ergründen sein.

Zu diesem Zwecke haben wir 100 g 27-procentiges Formaldehyd in dem früher beschriebenen Dampftopf-Exsiccator eindunsten lassen; als die weichen Ausscheidungen reichlich vorhanden waren, haben wir die überstehende Flüssigkeit durch ein Stückchen Gaze abgegossen und durch mehrmaliges Zurückgiessen eine klare Flüssigkeit erhalten.

Die Titration nach Legler gab folgendes Resultat:

I. 0.5566 g erforderten mit 60 ccm verdünntem Ammoniak vermisch nach einer Stunde 35.65 ccm Drittel-Normal-Oxalsäure, während 60 ccm desselben Ammoniaks 52.387 ccm derselben Säure sättigten. Somit hatte das

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2133. Ann. Chem. Pharm. 243, 335 Anm.

Formaldehyd soviel Ammoniak verbraucht, wie 16.737 cem Drittel-Normal-Oxalsäure entspricht, und dies ist (1 cem $\frac{1}{3}$ N.-Ox. = 0.015 g CH_2O) 0.25105 g CH_2O oder 45.12 pCt.

II. 0.4873 g hatten nach 16stündigem Stehen mit Ammoniak soviel des letzteren gebunden, wie 14.475 cem Drittel-Normal-Oxalsäure entspricht; gleich 0.21712 g CH_2O oder 44.56 pCt.

Mittel 44.84 pCt.

III. 5.1662 g der obigen Formaldehydlösung (= 2.3165 g CH_2O) wurden mit 98.9511 g Wasser vermischt. Somit waren in 104.4173 g Lösung 2.3165 g CH_2O oder 100 g Wasser hielten 2.2755 g Formaldehyd.

Die Lösung wurde bald nach der Bereitung, dann nach 2 Stunden, und am folgenden Tage untersucht.

	Beobachtete Depression	Gefrierpunktsdepression für 1 g Substanz A	$\frac{19}{A}$ Molecular-Gewicht	Berechnet für CH_2O
20 Minuten nach der Lösung	$\left. \begin{matrix} 0.96^\circ \\ 0.94^\circ \\ 0.95^\circ \end{matrix} \right\} 0.95^\circ$	$\frac{0.95^\circ}{2.2755} = 0.418^\circ$	45.5	30
2 $\frac{1}{2}$ Stunden nach der Lösung	$\left. \begin{matrix} 1.52^\circ \\ 1.51^\circ \end{matrix} \right\} 1.525^\circ$	$\frac{1.515^\circ}{2.2755} = 0.666^\circ$	28.5	—
am folgenden Tage	$\left. \begin{matrix} 1.55^\circ \\ 1.59^\circ \\ 1.51^\circ \\ 1.55^\circ \end{matrix} \right\} 1.55^\circ$	$\frac{1.55^\circ}{2.2755} = 0.681^\circ$	27.9	—

Wir haben somit für die 2 $\frac{1}{2}$ Stunde gestandene und die am folgenden Tage untersuchte Lösung fast die normale Zahl des Formaldehydes, für die bald nach der Herstellung untersuchte Lösung dagegen eine mehr als 1 $\frac{1}{2}$ Mal so grosse Zahl gefunden.

Diese höhere am Anfange erhaltene Zahl weist auf eine höhere Condensation des in der concentrirten Lösung vorhanden gewesenen Formaldehydes hin. Um diese Condensation womöglich noch mehr beizubehalten als in dem eben beschriebenen Versuche, kühlten wir zu einem neuen Versuche das Verdünnungswasser auf 0° ab, mischten möglichst schnell etwas concentrirtes Formaldehyd zu und brachten die Mischung sofort in den Apparat, so dass wenige Minuten nachher der Erstarrungspunkt abgelesen werden konnte. Dies wurde einige Male wiederholt, ohne dass die Flüssigkeit sich weiter als eben zum Schmelzen des Eises erwärmte, darauf wurde auf 15.5° erwärmt und das Gefrieren wiederholt, und weiter nach 3 Stunden und am folgenden Tage, während welcher Zeit die Flüssigkeit sich bei Zimmertemperatur befand, der Gefrierversuch erneuert.

Nachträgliche Titration ergab den Gehalt der Flüssigkeit an Formaldehyd zu 1.899 g CH₂O auf 100 g Wasser¹⁾.

	Beobachtete Depression	Gefrierpunktsdepression für 1 g Substanz A	$\frac{19}{A}$ Molekulargewicht	Berechnet für CH ₂ O
a) Sofort ohne Erwärmung	$\left. \begin{matrix} 0.7^\circ \\ 0.7^\circ \\ 0.7^\circ \end{matrix} \right\} 0.7^\circ$	$\frac{0.7^\circ}{1.899} = 0.369^\circ$	51.5	30
b) nach $\frac{1}{2}$ Stunde, vorher auf 15.5° erwärmt	$\left. \begin{matrix} 0.77^\circ \\ 0.79^\circ \end{matrix} \right\} 0.78^\circ$	$\frac{0.78^\circ}{1.899} = 0.411^\circ$	46.2	—
c) nach 3 Stunden	$\left. \begin{matrix} 1.50^\circ \\ 1.50^\circ \end{matrix} \right\} 1.50^\circ$	$\frac{1.50^\circ}{1.899} = 0.779^\circ$	24.4	—
d) am folgenden Tage	$\left. \begin{matrix} 1.43^\circ \\ 1.45^\circ \\ 1.46^\circ \end{matrix} \right\} 1.447^\circ$	$\frac{1.447^\circ}{1.899} = 0.762^\circ$	24.9	—

Hier hat sich nun überzeugend gezeigt, dass in der That in der frischbereiteten Lösung der concentrirten Flüssigkeit ein Polymerisationsproduct vorhanden ist, und zwar ein solches von der doppelten Formel des Formaldehydes, oder (CH₂O)₂, wenigstens ist dies die am nächsten liegende Annahme (s. u.). Dies Di-Formaldehyd wandelt sich jedoch in der allmählich auf gewöhnliche Temperatur kommenden Flüssigkeit rasch in das einfache Formaldehyd um.

Es steht dies in völligem Einklange mit unseren früheren Beobachtungen, nach welchen heiss bereitete verdünnte Oxymethylenlösungen nur einfaches Formaldehyd enthalten; letzteres kann sich auch in Monaten nicht polymerisiren, denn eine etwa stattfindende Polymerisation würde im Gegentheil nach kurzer Zeit wieder gelöst werden. In Lösungen mittlerer Concentration (etwa 10—30 pCt. CH₂O) mag ein Gemenge von einfachem und polymerisirtem Formaldehyd vorhanden sein.

Als Hauptresultat ergibt sich somit aus unseren Versuchen die Existenz einer in Wasser leicht löslichen Modification des Formaldehydes²⁾, welche ein grösseres Molekül als CH₂O besitzt und Paraformaldehyd genannt werden möge.

¹⁾ I. 10.0256 g entsprechen 12.25 ccm $\frac{1}{3}$ Normal-Oxalsäure = 0.18375 g Formaldehyd oder 1.867 g CH₂O auf 100 g Wasser.

II. 10.0146 g entsprechen 12.65 ccm $\frac{1}{3}$ Normal-Oxalsäure = 0.18975 g Formaldehyd oder 1.931 g CH₂O auf 100 g Wasser.

Mittel 1.899 g CH₂O auf 100 g Wasser.

²⁾ Es hat sich somit die von dem Einen von uns vor längerer Zeit (s. Landw. Vers.-Stat. 29, S. 371 Ann.) geäußerte Vermuthung völlig bestätigt.

Beim Verdünnen der concentrirten Paraformaldehydlösungen mit Wasser wird das einfache Formaldehyd zurückgebildet, welche Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur schnell, bei niedriger Temperatur wenigstens viel langsamer eintritt.

Das Formaldehyd existirt also in 3 Modificationen:

- a) als einfaches Formaldehyd, CH_2O , in verdünnten Lösungen,
- b) als condensirtes oder polymerisirtes, leicht in Wasser lösliches Paraformaldehyd in concentrirten Lösungen,
- c) als festes, in Wasser fast unlösliches Oxymethylen oder Metaformaldehyd.

Man kann den Schluss ziehen, dass die genannten 3 Modificationen die Moleculargrösse CH_2O , $(\text{CH}_2\text{O})_2$ und $(\text{CH}_2\text{O})_3$ besitzen, indem man dem Oxymethylen die letztgenannte Formel beilegt¹⁾. Es ist dies die einfachste Annahme²⁾.

Diesem Schluss steht die Meinung Pratesi's³⁾ entgegen, welcher glaubt, das Oxymethylen habe eine noch höhere Formel, und welcher die Formel $(\text{CH}_2\text{O})_3$ einer in biegsamen Nadeln sublimirenden Substanz von 60—61° Schmelzpunkt, welche er als Alpha-Trioxymethylen bezeichnet, zuschreibt. Merkwürdigerweise besitzt diese Substanz nach Pratesi die der Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ zukommende Dampfdichte, sie wandelt sich also beim Erhitzen nicht wieder in Formaldehyd um. Wir wollen übrigens gar kein Urtheil über das Alpha-Trioxymethylen äussern.

Bei dieser Gelegenheit möchten wir jedoch anführen, dass das gewöhnliche durch Verdunstung von Formaldehydlösung erhaltene Oxymethylen trotz anscheinend gleichmässigen Aussehens sehr verschiedene Schmelzpunkte zeigen kann. Der Eine von uns hat früher schon über Schmelzpunkte zwischen 142 und 171° berichtet⁴⁾, und es kann, wie wir jetzt finden, der Schmelzpunkt von frischen nicht sublimirten Präparaten noch viel tiefer liegen, so dass sie bei Wasserbadhitze allmählich weich werden oder bei Gegenwart von etwas Wasser schmelzen und sich dann leicht in heissem Wasser ganz auflösen. Solche Präparate kann man als Gemenge von Oxymethylen mit mehr oder weniger Paraformaldehyd ansehen.

¹⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte II, 158.

²⁾ Wir wollen übrigens nicht in Abrede stellen, dass die Formel $(\text{CH}_2\text{O})_2$ auch gefunden werden muss, wenn ein Gemenge von höher condensirtem Formaldehyd — etwa $(\text{CH}_2\text{O})_3$ oder $(\text{CH}_2\text{O})_3$ — mit CH_2O vorliegt.

³⁾ Pratesi, Gazz. chim. XIV, S. 133; diese Berichte XVII, Ref. 566.

⁴⁾ Vers.-Stat. I. c. 372.

**648. B. Tollens, F. Mayer und H. Wheeler:
Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse von Arabinose und
Xylose (Holzzucker) mittelst Raoult's Gefriermethode.**

(Eingegangen am 20. December.)

Zugleich mit den beschriebenen Versuchen über Formaldehyd haben Tollens und Mayer einige andere zur Vergleichung der Moleculargewichte von Arabinose, dem Koch'schen Holzzucker und Dextrose ausgeführt.

Arabinose besitzt bekanntlich nach Kiliani die Formel $C_5H_{10}O_5$, und Brown und Morris¹⁾ haben in der That für dieselbe ein bedeutend geringeres Moleculargewicht als für Dextrose, nämlich 150.3 gefunden, und Holzzucker (Xylose), welcher, wie schon mitgetheilt, grosse Aehnlichkeit mit Arabinose zeigt, konnte dieselbe Formel besitzen.

Da der Holzzucker von stud. Wheeler hergestellt und in anderer Hinsicht genau untersucht²⁾ worden ist, — eine Untersuchung, über welche bald näher berichtet werden wird —, so begnügen wir uns jetzt mit der Angabe, dass obige Versuche für Dextrose die Zahl 188.7, für Arabinose 155.1, für Holzzucker 154.1 gegeben haben, dass also für Holzzucker genau dasselbe wie für Arabinose gefunden ist. Hiernach gehören Holzzucker und Arabinose zusammen, sie sind die bisher einzigen Glieder einer Reihe von nach $C_5H_{10}O_5$ zusammengesetzten glycoseartigen Verbindungen, welche Penta-Glycosen genannt werden mögen. Näheres wird in der Abhandlung von Wheeler und Tollens erscheinen.

Die trotz aller Sorgfalt zuweilen etwas differirenden Zahlen der Thermometerablesungen haben uns zu einigen neuen Versuchen über die beste Art der Behandlung des Gefriergefässes während der Eisabscheidung veranlasst, um womöglich die Ursache der auf ± 0.04 bis 0.05° steigenden Differenzen zu finden.

Hier hat sich wieder herausgestellt, dass man etwas andere Erstarungspunkte findet, wenn man das Flüssigkeitsgefäss während der Ausscheidung in der Kältemischung lässt, als wenn man es heraushebt und abtrocknet. Wieder anders sind die Zahlen, wenn man das Gefriergefäss während der Ausscheidung in Eiswasser taucht, und hierbei sowie an der Luft ist schwer, eine wirkliche Constanz zu beobachten, denn

¹⁾ Chem. Centralbl. 1888, S. 891. Journ. of the chem. soc.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2152.

das Thermometer steigt sehr bald von Neuem. Am gleichmässigsten und befriedigendsten gestaltet sich die Beobachtung, wenn man auf die von uns früher angegebene Weise verfährt, nämlich, wenn man das Gefriergefäss nach dem Entfernen der Kältemischung und nach sorgfältigem Abtrocknen in eine Watteumbüllung (ein mit Watte ansetztes Becherglas) bringt. Auf diese Weise ist längere Zeit völlige Konstanz des Quecksilberstandes zu beobachten.

Stets ist sorgfältig darauf zu achten, dass die Gefrier Mischung und das als Vergleichung dienende Wasser völlig gleich behandelt werden; wir haben deshalb das Gefriergefäss mit Ringmarke versehen, um stets gleiche Mengen Flüssigkeit darin zu haben.

Wasser zeigte je nach der Arbeitsweise an unserem in Zehntel-Grade getheilten Thermometer z. B. folgende Erstarrungspunkte:

Das Gefriergefäss blieb in der Kältemischung ohne Rühren der letzteren	$\left. \begin{array}{l} + 0.38^\circ \\ + 0.41^\circ \\ + 0.40^\circ \end{array} \right\}$	0.335°	Das Thermometer zeigt nur sehr kurze Zeit constante Temperatur, und steigt resp. fällt bald wieder
Es wurde in frisches Eiswasser gebracht	$\left. \begin{array}{l} + 0.35^\circ \\ + 0.35^\circ \\ + 0.32^\circ \\ + 0.32^\circ \end{array} \right\}$		
Es blieb an der offenen Luft	$\left. \begin{array}{l} + 0.37^\circ \\ + 0.40^\circ \\ + 0.38^\circ \end{array} \right\}$		
Es wurde in Watteumbüllung gebracht	$\left. \begin{array}{l} + 0.39^\circ \\ + 0.40^\circ \\ + 0.40^\circ \end{array} \right\}$	0.397°	Das Thermometer hält sich lange constant.

Eine der oben aufgeführten Formaldehydlösungen (2.742 g auf 100 g Wasser) gab folgende Zahlen:

	Erstarrungspunkte	Depression		
		(Wasser = + 0.335°)		
Gefriergefäss	- 1.2°	1.535°	1.535°	$\frac{1.535}{2.742} = 0.553^\circ; \frac{19}{0.553} = 34.4$
in Eiswasser	- 1.2°	1.535°		
		(Wasser = 0.397°)		
Gefriergefäss	- 1.24°	1.637°	1.620°	$\frac{1.620}{2.742} = 0.591^\circ; \frac{19}{0.591} = 32.1$
in Watte	- 1.22°	1.617°		
	- 1.21°	1.607°		

Wir möchten folglich zur Anwendung der Watteumbüllung rathen.

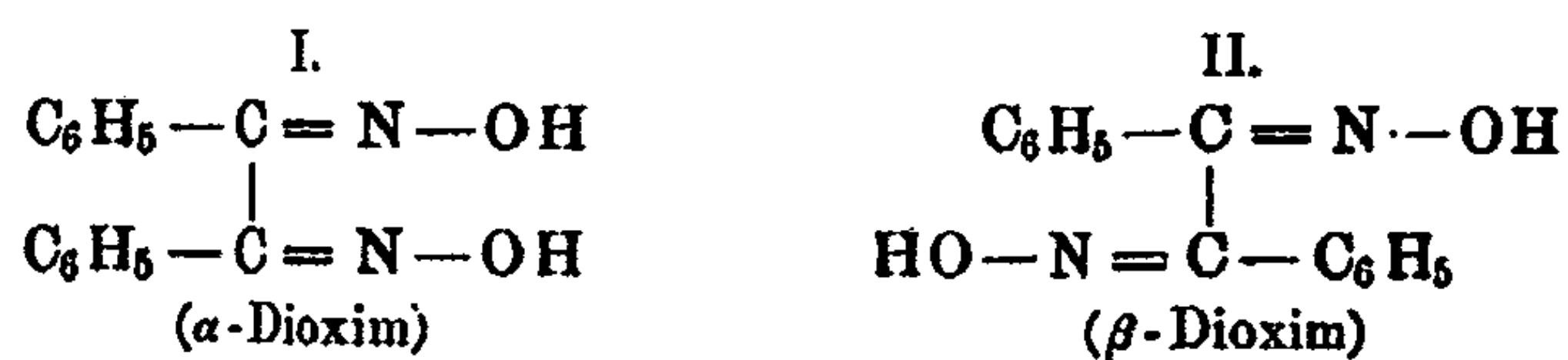
Kleine Differenzen sind übrigens, wie man sieht, ohne grossen Einfluss auf die aus dem Erstarrungspunkt zu ziehenden Schlüsse, denn ein Fehler von $\pm 0.05^\circ$ würde bei Anwendung von 2.5 - 3 g

Substanz auf 100 g Wasser und einer Gefrierpunktsdepression von $1.5-2^{\circ}$ nur Differenzen von 2—3 Einheiten im Moleculargewicht hervorbringen, Differenzen, welche nicht im Stande sind, die Entscheidung z. B. zwischen 30, 60 oder 90 zu beeinflussen.¹⁾

649. Karl Auwers und Victor Meyer:
 Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Benzildioxime²⁾.
 (Eingegangen am 21. December.)

Einleitung.

Vor einiger Zeit theilten wir³⁾ eine Reihe von Versuchen über die beiden isomeren Dioxime des Benzils mit, aus denen wir den Schluss zogen, dass die genannten Körper die nämliche Constitution besitzen und nur durch die Art ihrer Configuration unterschieden sind, was wir durch die Symbole:



ausdrückten. Diese Formeln wurden aufgestellt, indem wir die van't Hoff'schen Anschauungen durch die Annahme modificirten, dass die freie Rotation zweier Kohlenstoffatome um die Axe der verbindenden Valenz nicht ausschliesslich durch den Eintritt doppelter oder dreifacher Bindung zwischen denselben verhindert werde, sondern dass auch bei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen unter gewissen Umständen diese freie Rotation aufgehoben, und so das Bestehen stereochemisch isomerer Körper ermöglicht werden kann.

Seit dem Erscheinen unserer Abhandlung hat sich eine erhebliche Anzahl von Fachgenossen — sowohl öffentlich wie in privaten Mittheilungen — über die von uns angeregte Frage geäußert. Zustimmung ist uns von verschiedenen Seiten zu Theil geworden, aber auch an

¹⁾ Raoult selbst führt an einer Stelle (Ann. chim. phys. [5] 20, 220) an, dass er den Erstarrungspunkten der Mischungen von Alkohol und Wasser nur eine Genauigkeit von 0.1° beigemessen hat.

²⁾ Der Königl. Gesellschaft der Wissensch. zu Göttingen mitgetheilt am 21. December 1888.

³⁾ Diese Berichte XXI, 784.

Opposition hat es nicht gefehlt, die sich freilich weniger in wissenschaftlich begründetem Widerspruche, als in einem gewissen zähen Widerstreben, das gewonnene Neue anzuerkennen, äusserte. Bei der Natur des in unserer Untersuchung behandelten Problems hat uns das nicht überrascht; wohl aber gewährt es uns einige Genugthuung, dass selbst diejenigen unserer Gegner, welche sich unserer Anschauung gegenüber völlig ablehnend verhalten — A. Michael¹⁾ und R. Anschütz²⁾ — keine Gründe gegen unsere Darlegungen in's Feld zu führen vermochten, die wir nicht schon selbst in eingehender Weise in unserer ersten Abhandlung discutirt und mit Argumenten widerlegt hatten, gegen welche auch jetzt unsere Angreifer Einwendungen von irgend welchem Gewichte nicht haben vorbringen können. —

Ehe wir zu der Beschreibung der seither von uns angestellten Versuche übergehen, mögen uns einige Bemerkungen allgemeinerer Natur gestattet sein. Im Begriffe, einen erheblichen Theil unserer Arbeitskraft noch für längere Zeit dem Studium stereochemischer Fragen zu widmen, fühlen wir das Bedürfniss, uns über das Maass der Berechtigung, welches die neue Richtung im gegenwärtigen Zeitpunkte beanspruchen darf, auszusprechen.

Im Grossen und Ganzen theilen wir die Auffassung, welche Lothar Meyer³⁾ kürzlich über diesen Gegenstand zum Ausdruck gebracht hat, ohne Demselben jedoch völlig beizupflichten. Er erkennt die Berechtigung der neuen Forschungsrichtung an — wie es für einen objectiven Kritiker angesichts der Existenz der isomeren Tolandichloride und -bromide nicht anders möglich ist; aber er warnt zugleich vor Ueberschätzung der stereochemischen Hypothesen, zumal vor dem frühzeitigen Hineinziehen noch nicht urtheilsfähiger Anfänger in die Discussion derartiger Fragen; und er drückt die Befürchtung aus, dass der neuen Richtung zur Zeit ein zu grosser Werth beigelegt werde.

Was den letzten Punkt betrifft, so vermögen wir die gehegte Besorgniss nicht zu theilen. Die Chemiker stehen seit vielen Jahren so unverrückbar fest auf dem bequemen Boden der älteren Structurlehre, dass eine sehr bedeutende Zahl von Thatsachen, die durch diese nicht erklärt wird, lange fast ganz unbeachtet liegen geblieben ist. Was Wunder, dass nun, nachdem durch die Arbeiten von v. Baeyer, von Wislicenus und von uns die van't Hoff'schen Ideen der organisch-chemischen Forschung in erhöhtem Maasse nutzbar gemacht worden sind, man sich des lange vernachlässigten Gebiets mit doppeltem Eifer bemächtigt? Wenn dabei hier und da des Guten wirklich zu viel geschehen sollte, so möge man bedenken, dass ohne ein gut Theil Enthusiasmus eine

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 38, 35.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 118.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 251.

neue Bewegung nicht in Fluss gebracht wird, und dass die Zeit rasch genug dasjenige, was etwa in unberechtigter Weise in das neue Arbeitsgebiet hineingezogen worden ist, wieder ausscheiden wird. — Viel mehr als ein »zu viel« scheint uns hier das Umgekehrte zu gelten. Dass bei der enormen Zahl junger Kräfte, welche — nach Themen begierig — das Gebiet der organischen Chemie bearbeiten, man sich bisher gleichsam grundsätzlich von Allem abwandte, das nicht durch die üblichen 4 Valenzstriche bequem auf dem Papier zum Ausdruck gebracht werden konnte, das spricht ohne Frage für die Vorzüglichkeit des Fundaments, auf welchem man baute; aber es zeigt zugleich, dass das Gefühl der Sicherheit dieser Grundlage bei dem Gros der chemischen Forscher, trotz aller äusserlichen Betriebsamkeit, eine gewisse Trägheit im Weiterdenken hervorgerufen hat, welche veranlasst, sich ängstlich an den sicheren Boden zu klammern und vor jedem Schritte in unbekanntes Nachbarland zurückzuschrecken. — Wir sind gewiss weit davon entfernt, R. Anschütz einen Vorwurf daraus zu machen, dass er den hoffnungslosen Kampf, die Fumar- und Maleinsäure dem Bereiche der älteren Structurtheorie zu erhalten, unerschütterten Muthes durchkämpft. Hier, wo bivalente Sauerstoffatome im Spiele sind, ist ja durch die Annahme einer verschiedenartigen Verkettung derselben die Möglichkeit der Aufstellung rettender Structurformeln — mögen sie auch der inneren Wahrscheinlichkeit entbehren — wenigstens auf dem Papiere noch vorhanden. Aber es giebt doch noch einfachere Fälle, bei denen es sich nur um einwerthige Gruppen handelt, wie die zuvor erwähnte Isomerie der Tolandichloride und -bromide u. a. m. Wenn trotz der Existenz dieser Verbindungen — die doch in unabweisbarer Art an unserm Causalitätsbedürfniss rütteln und für jeden vorurtheillosen Denker eine Erweiterung unserer Theorien nothwendig machen — wenn trotzdem viele Chemiker diese Erweiterung verschmähen und es vorziehen, sich der entstehenden Schwierigkeit nach der altbewährten Methode des Vogel Strauss zu entziehen, dann ist es, so glauben wir, noch nicht an der Zeit, das von Lothar Meyer ausgesprochene »zu viel« den Chemikern zuzurufen.

Durchaus beachtenswerth erscheint uns indessen sein Mahnruf, die des gereiften Urtheils noch entbehrende Jugend nicht auf unfertige Theorien schwören zu lassen. Aber sollte dergleichen wirklich von berufenen Lehrern geschehen? Wir möchten es kaum für glaublich halten. Der Eine von uns, welcher in seinen Vorlesungen über organische Chemie fast täglich Gelegenheit hätte, auf die neue Lehre einzugehen, hat derselben, wiewohl er unausgesetzt mit deren Ausbildung beschäftigt ist, in seinen Vorlesungen kaum eine Stunde im Semester eingeräumt; und er weiss, dass auch von den jüngeren Docenten seiner Umgebung, für welche in ihren Specialvorlesungen die Verlockung zu eingehenderen stereochemischen Betrachtungen noch

näher liegt, in ähnlicher Weise vorgegangen wird. Dass man den vorgerückteren Schülern in Colloquien und theoretischen Vorlesungen Gelegenheit giebt, auch das Allerneuste in kritischer Beleuchtung kennen zu lernen, das andererseits erscheint uns als nothwendige Pflicht, der sich der Lehrer an einer Hochschule niemals wird entziehen dürfen.

Noch eine Bemerkung möge hier Platz finden, zu der wir durch die Aeusserung veranlasst werden, welche sich Michael (l. c. S. 35) über unsere Arbeit erlaubt hat.

Niemand erkennt freudiger als wir das hohe Verdienst an, welches sich Johannes Wislicenus um die Erweiterung unseres theoretischen Gesichtskreises durch seine bekannte Abhandlung über die räumliche Lagerung der Atome erworben hat. In eindringlichster Weise hat er die Fachgenossen auf ganz unbeachtet gebliebene Goldgruben, welche schon durch die 10 Jahre alte Arbeit van't Hoff's freigelegt waren, aufmerksam gemacht. Der mächtige Impuls, welcher von dieser Abhandlung ausging, kann von keinem objectiven Beobachter übersehen werden. Trotzdem ist es ein Verkennen der wahren Sachlage, wenn man die von verschiedenen Seiten völlig selbständig in Angriff genommenen stereochemischen Arbeiten mit denjenigen von Wislicenus identificirt, oder sie, wie es Michael mit Bezug auf unsere Arbeit gethan hat, als eine Frucht derselben ansieht. Die Publicationen des Einen von uns zeigen im Gegentheile, dass derselbe schon vor dem Erscheinen der Wislicenus'schen Abhandlung aufs eingehendste mit stereochemischen Arbeiten beschäftigt war¹⁾; und da zudem der wesentliche Inhalt unserer ersten Abhandlung in der Bekämpfung eines von van't Hoff. aufgestellten, von Wislicenus warm vertheidigten Satzes beruht, so müssen wir in der That Verwahrung dagegen einlegen, dass unsere Bestrebungen mit denen von Wislicenus identificirt werden, wenn wir es auch als hohe Ehre und Freude empfinden, unsere Arbeiten mit denen dieses ausgezeichneten Forschers zusammengestellt zu sehen.

Wir geben diese Erklärung ab, da wir nicht den Schein wecken möchten, als ob wir den von Wislicenus gegebenen Einzeldarlegungen rückhaltlos zustimmten. Es ist das nicht der Fall; und wenn wir auch im Grossen und Ganzen der von ihm befolgten Forschungsmethode vollen Beifall zollen, so müssen wir doch hervorheben, dass einzelne der von ihm gegebenen Erklärungen uns nicht zu befriedigen vermögen. Schweres Bedenken hat uns z. B. von Anfang an die Wislicenus'sche Erklärung für das gleichzeitige Entstehen der beiden Tolandibromide eingeflösst. Die Configuration dieser Körper ist ohne Frage von ihm richtig erkannt worden; allein die gleichzeitige Entstehung derselben durch die Annahme zu erklären, dass ein Theil des Dibromids sich

¹⁾ R. Demuth und V. Meyer, diese Berichte XXI, 264.

mit Brom zu Tetrabromid vereinige, und dass letzteres 2 Bromatome an unangegriffenes Tolan abgebe, das erscheint uns, wie Michael, unzulässig, da experimentell festgestellt ist, dass das Tolandibromid sich in Wirklichkeit nicht weiter mit Brom zu verbinden vermag. Wenn uns aber auch in diesem besonderen Falle eine genügende Erklärung der Thatsachen noch zu fehlen scheint, so vermögen wir doch nicht, darin einen Vorwurf gegen das gesammte Lehrgebäude zu erkennen. Jedermann blickt heute mit Befriedigung auf die Erklärung, welche Kekulé für die Existenz der isomeren Ortho-, Meta- und Paraderivate des Toluols gegeben hat, ohne dass bis jetzt der Grund erkannt worden wäre, aus welchem sich gerade die Ortho- und Paraverbindungen, nicht aber die Metaderivate bei der directen Substitution des Toluols bilden. Wer aus Gründen, wie der oben erwähnte, die stereochemische Theorie verwirft, der muss sich auch consequenter Weise von der Kekulé'schen Lehre abwenden, weil sie die zuletzt angeführte Erscheinung gegenwärtig in befriedigender Weise noch nicht zu erklären im Stande ist. —

Experimenteller Theil.

Zur weiteren Begründung unserer Ansicht über die Isomerieverhältnisse der Benzildioxime war es vor allem nöthig, diese beiden Körper möglichst eingehend nach den verschiedensten Richtungen zu untersuchen, um fernere Kriterien für ihre Structurgleichheit beizubringen. Die bisherigen Untersuchungen haben in ihrem Verlauf völlig unseren Erwartungen entsprochen, ja z. Th. dieselben noch übertroffen, indem nicht nur einfache Reactionen bei beiden Körpern in gleicher Weise verliefen und zu analogen Reactionsproducten führten, sondern auch solche Prozesse, die sich wider Erwarten höchst verwickelt gestalteten, trotz ihres complexen Verlaufs in allen Einzelheiten bei beiden sich in genau der gleichen Weise abspielten. Ein vorzügliches Beispiel der letzteren Art bietet die Methylierung der beiden Dioxime.

Methylirt man das α -Dioxim, so erhält man 4 Reactionsproducte:

1. den normalen Dimethyläther des α -Dioxims,
2. ein nicht ätherartiges Isomeres des letzteren, (α_1),
3. eine Base von der Formel $C_{16}H_{14}N_2$,
4. Benzil.

Methylirt man das β -Dioxim, so erhält man gleichfalls 4 Reactionsproducte:

1. den normalen Dimethyläther des β -Dioxims,
2. ein neues nicht ätherartiges Isomeres desselben, (β_1).
Die Verbindung (α_1) lässt sich durch Erhitzen mit Salzsäure in (β_1) überführen.
3. dieselbe Base $C_{16}H_{14}N_2$, welche aus dem α -Dioxim entsteht.
4. Benzil.

Wie man sieht, entsprechen sich die beiden verschiedenen Reihen von Verbindungen auf's vollkommenste.

Wir erblicken in diesen Thatsachen ein schwerwiegendes Argument zu Gunsten unserer Anschauungen, denn diese völlige Uebereinstimmung der beiden in so eigenartiger Weise verlaufenden Reactionen lässt sich ungezwungen nur erklären, wenn man den Ausgangsubstanzen, d. h. den beiden Dioximen, die gleiche chemische Constitution zuschreibt.

Methylierung des α -Dioxims.

Die Untersuchung der durch Methylierung der Dioxime entstehenden Producte hat uns, ehe wir eine geeignete Trennungsmethode aufgefunden hatten, grosse Schwierigkeiten bereitet und einen bedeutenden Zeitaufwand erfordert. Im Folgenden soll das Verfahren, welches nunmehr die Reactionsproducte leicht zu isoliren gestattet, genau beschrieben werden:

Um eine möglichst vollständige Methylierung zu erzielen, wurde die von Japp und Klingemann ¹⁾ kürzlich angegebene Methode der Alkylierung benutzt. 10 g α -Dioxim werden mit ca. 50 g Jodmethyl übergossen, und der Brei mit Methylalkohol verdünnt. Zu dieser Gemenge, welches auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten wird, lässt man langsam im Verlauf mehrerer Stunden eine Lösung von 7.5 g Natrium in Methylalkohol tropfen. Das Reactionsproduct, eine röthliche Flüssigkeit, wird in Wasser gegossen, wobei sich ein hell grüngelbes Oel ausscheidet. Falls die Flüssigkeit nicht bereits alkalisch reagirt, setzt man etwas Alkali hinzu und schüttelt darauf mit Aether mehrfach aus. Hat man nicht zu viel Aether genommen, so bleibt bei dem erstmaligen Ausschütteln eine gewisse Menge weisser Krystalle ungelöst, die auf dem Wasser schwimmen und zweckmässig für sich abfiltrirt werden. Säuert man nach beendigtem Ausschütteln die alkalische, wässrige Flüssigkeit an, so tritt kaum eine Trübung ein, ein Beweis dafür, dass bei dieser Art der Methylierung sich die gesammte Menge des Dioxims an der Reaction betheiligt, während bei anderen Methoden stets ein mehr oder minder grosser Theil desselben unangegriffen bleibt.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten einen zähen Syrup. Verreibt man denselben mit wenig starkem Alkohol, so bleiben weitere geringe Mengen der bereits erwähnten weissen Krystalle zurück. Dieselben stellen einen neutralen Körper dar, der sich nicht mit Säuren verbindet und vorläufig mit (α_1) bezeichnet werden möge. Man erhält die Verbindung durch einmaliges Umkry-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 201.

stallisiren aus heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, rein; ihr Schmelzpunkt liegt bei 165—166°.

Nach Entfernung des Körpers (α_1) wird das alkoholische Filtrat eingedunstet, und der nun hinterbleibende Syrup mit stärkster wässriger Salzsäure tropfenweise versetzt und verrieben. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Masse fest zu werden; man fährt mit dem Zusatz von Salzsäure fort, bis die Krystalle sich nicht mehr vermehren, und das Ganze zu einem gleichförmigen Brei erstarrt ist. Derselbe wird mit der Saugpumpe scharf abgesaugt — Filtrat F_1 —, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen, — man darf nur ganz concentrirte Säure anwenden, weil die Krystalle durch Wasser zersetzt werden — und an der Luft getrocknet. Die so erhaltene gelbe Krystallmasse wird nun in einem Kölbchen wiederholt mit warmem Aether digerirt, wobei ein Theil in Lösung geht — Filtrat F_2 —, die Hauptmenge jedoch rein weiss zurückbleibt. Uebergiesst man darauf den feingepulverten Rückstand mit Natronlauge oder besser mit starkem wässrigem Ammoniak, so wird derselbe für einen Augenblick in einen zähen Syrup verwandelt, um gleich darauf wieder zu einer harten, krystallinischen Masse zu erstarren. Aus Aether wird die so gewonnene Verbindung — (α_2) — leicht völlig rein in prachtvollen Krystallen erhalten, welche bei 109—110° schmelzen.

Das ätherische Filtrat F_2 hinterlässt einen Syrup, der bald zum grössten Theil zu einer Krystallmasse erstarrt. Befreit man die Substanz durch Waschen mit kaltem verdünntem Alkohol von den anhaftenden Schmierern und krystallisirt das Product aus Alkohol oder Aether um, so erhält man einen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt 95°, die charakteristische Reaction mit alkoholischem Kali u. s. w. unzweideutig als Benzil zu erkennen giebt.

Es bleibt noch übrig, einige Worte über die Verarbeitung des oben erwähnten stark salzsauren Filtrates F_1 zu sagen. Verdünnt man dasselbe mit viel Wasser, so tritt eine Trübung ein, welche durch Ausschütteln mit Aether beseitigt wird. Uebersättigt man darauf die Flüssigkeit mit einem Alkali, so scheidet sich eine ölige Base aus, welche unter Wasser allmählich zum Theil erstarrt. Zweckmässig schüttelt man die Substanz mit Aether aus, verdunstet, nimmt den rückständigen Syrup mit sehr verdünnter Salzsäure auf, entfernt das Ungelöste durch Schütteln mit Aether und fällt dann die Base von Neuem mit Alkali, wobei sie sich als weisses Krystallpulver ausscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether, in dem sie sich schwer löst, ist die Base rein und schmilzt dann constant bei 158—159°.

Was die Mengenverhältnisse betrifft, in denen die erwähnten vier Reactionsproducte auftreten, so entstehen, in Procenten des angewandten α -Dioxims ausgedrückt, etwa 6—7 pCt. Körper (α_1), 25 pCt. Körper (α_2).

3 pCt. Base und 13 bis 14 pCt. Benzil, zusammen gegen 50 pCt. des Ausgangsmaterials. Der Rest bleibt bei der complicirten Trennung der Körper in den Mutterlaugen, aus denen indessen keine fassbaren Producte mehr zu erhalten sind.

Bevor wir auf die einzelnen Körper näher eingehen, wollen wir den Verlauf der

Methylierung des β -Dioxims

beschreiben. Dieselbe wurde in der nämlichen Weise ausgeführt wie die des α -Dioxims, zur Verarbeitung des Reactionsproductes wurde jedoch ein etwas anderer Weg eingeschlagen, der dem erst beschriebenen vorzuziehen ist.

Nachdem man das Product der Methylierung in Wasser gegossen, Alkali zugesetzt und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen hat, schüttelt man den ätherischen Auszug mehrfach mit sehr verdünnter Salzsäure durch. Es ist darauf zu achten, dass der salzsaure Auszug sich hierbei kaum schwach gelblich färbt; nimmt er eine deutliche Gelbfärbung an, so muss man die Salzsäure noch stärker verdünnen. Die ätherische Schicht wird abgehoben, und die salzsaure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Falls hierbei eine Trübung eintritt, wird dieselbe durch Ausäthern beseitigt, darauf die Flüssigkeit alkalisch gemacht und von Neuem ausgeäthert. Aus dem ätherischen Auszuge scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten sogleich nahezu völlig reine Krystalle einer Base ab, welche ohne weitere Reinigung bei 157–158° schmolzen und sich auch im übrigen identisch mit der aus α -Dioxim gewonnenen Base erwiesen.

Den ursprünglich erhaltenen ätherischen Auszug, der noch alle Producte der Reaction ausser der Base enthält, trocknet man mit Chlorcalcium und leitet darauf sehr langsam trocknes Salzsäuregas ein. Zuerst scheiden sich geringe Mengen von Schmierem aus, von denen man den Aether abgiesst; darauf grössere Mengen gelblich gefärbter Krystalle, während zum Schluss völlig farblose, glänzende Prismen ausfallen. Sobald keine Krystalle mehr ausgeschieden werden, und die Flüssigkeit, die sich anfangs getrübt hatte, wieder völlig klar geworden ist, unterbricht man das Einleiten der Salzsäure, filtrirt von den Krystallen ab und lässt den salzsäurehaltigen Aether freiwillig verdunsten. Hierbei bleibt eine gelblich gefärbte Krystallmasse K zurück.

Aus den durch Salzsäure gefällten Krystallen, welche die lockere Salzsäureverbindung eines Körpers (β_2) darstellen, lässt sich die freie Verbindung weit weniger leicht im Zustande der Reinheit gewinnen, als die entsprechende Substanz (α_2) aus ihrer Salzsäureverbindung. Am besten zersetzt man die reineren Krystallmengen durch Wasser oder Ammoniak, nimmt das entstandene Harz in Aether auf, schüttelt

denselben mehrfach mit stark verdünnter Salzsäure aus, um etwa noch in Be
beigemengte basische Substanz zu entfernen, trocknet den Aether und
fällt von neuem mit Salzsäuregas; nöthigenfalls wiederholt man den
Reinigungsprocess nochmals. Auf diese Weise gelangt man zu einem 0.3
Product, aus dem durch Ammoniak ein Harz in Freiheit gesetzt wird,
welches durch Reiben mit einem Glasstabe ziemlich rasch in eine 75
krystallinische Masse übergeführt wird. Durch wiederholtes Umkry-
stallisiren aus Aether oder stark verdünntem Alkohol reinigt man den
Körper völlig; er schmilzt alsdann constant bei 88—89°.

Die oben erwähnte Krystallmasse K, welche aus den Re-
actionsproducten, die sich nicht mit Salzsäure verbinden, besteht, ist
ein Gemenge eines Körpers (β_1), der in seinen Eigenschaften genau
dem Körper (α_1) entspricht, mit wenig Benzil. Die Hauptmenge
der neuen Verbindung befreit man durch wiederholtes Umkrystalli-
siren aus heissem Alkohol von dem beigemengten Benzil. Um aus
den Mutterlaugen weitere Mengen des reinen Körpers zu gewinnen,
digerirt man dieselben zweckmässig kurze Zeit mit salzsaurem Hydroxyl-
amin: von dem entstandenen, in Alkohol sehr leicht löslichen Monoxim
des Benzils lässt sich dann der schwerer lösliche Körper (β_1) leicht
trennen. Schmelzpunkt: 72—73°.

Der Process der Methylierung verläuft also, wie schon eingangs in
bemerkt, beim β -Dioxim in genau der gleichen Weise wie beim
 α -Dioxim, nur die Mengenverhältnisse, in denen die entsprechenden
Producte entstehen, sind etwas andere. Es wurden nämlich im Durch-
schnitt etwa 35 pCt. an Körper (β_1) und nur wenig Benzil gewonnen,
während der Körper (β_2) und die Base sich ungefähr ebenso reichlich
bildeten wie die entsprechenden Körper aus dem α -Dioxim. Im
ganzen wurden gegen 70 pCt. des Ausgangsmaterials an krystallisirten
Producten erhalten.

Die nähere Untersuchung der einzelnen Producte hat zu dem
überraschenden Ergebniss geführt, dass die vier, mit (α_1), (α_2), (β_1)
und (β_2) bezeichneten Körper sämtlich dieselbe procentische Zu-
sammensetzung besitzen, und zwar die von Dimethyläthern der
Dioxime. Wie sich indessen aus weiter unten mitgetheilten Versuchen
ergiebt, sind nur die schwach basischen Körper (α_2) und (β_2) wahre
Dimethyläther der beiden Dioxime, während die beiden neutralen
Isomeren (α_1) und (β_1) eine andere Constitution besitzen.

Wir lassen die Beschreibung der einzelnen Körper folgen.

Nicht ätherartiges Isomeres des α -Benzildioxim-dimethyl-
äthers.

[Körper (α_1)].

Kleine, glänzende, schiefwinklige Prismen. (Aus Alkohol.) Schmelz-
punkt 165—166°. Unlöslich in kaltem Wasser; sehr schwer löslich

in Ligroin; schwer in Alkohol, Aether und Eisessig; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

I. 0.15175 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3991 g Kohlensäure und 0.0874 g Wasser.

II. 0.1156 g Substanz gaben 11.0 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden		
	I.	II.	
C 71.64	71.74	—	pCt.
H 5.97	6.40	—	»
N 10.45	—	10.43	»

α -Benzildioxim-dimethyläther.

[Körper (α_2)].

Derbe, allseitig ausgebildete, trikline Prismen von starkem Glanz und sehr grosser Dispersion. (Aus ätherischer Lösung durch freiwilliges Verdunsten gewonnen.) Schmelzpunkt 109—110°.

Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in Ligroin; mässig in Alkohol und Aether; sehr leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

I. 0.1933 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5071 g Kohlensäure und 0.1094 g Wasser.

II. 0.1977 g Substanz gaben 18.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 744 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden		
	I.	II.	
C 71.64	71.55	—	pCt.
H 5.97	6.29	—	»
N 10.45	—	10.50	»

Der Körper vereinigt sich mit 1 Mol. Salzsäure zu einer lockeren Verbindung, die bereits in der Kälte durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird, aber an der Luft und bei 100° beständig ist. Dieselbe krystallisirt in glänzenden, kurzen Prismen, welche bei 157—158° unter Gasentwicklung schmelzen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde eine gewogene Menge der Verbindung durch überschüssiges Ammoniak zersetzt, und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

0.2095 g Substanz gaben 0.0805 g Chlorsilber und 0.0112 g Silber.

B r. für $C_{16}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 11.66	11.27 pCt.

Nicht ätherartiges Isomeres des β -Benzildioxim-dimethyläthers.

[Körper (β_1).]

Flache, glänzende Nadeln. (Aus Alkohol.) Schmelzpunkt 72—73°. Unlöslich in kaltem Wasser; mässig löslich in Alkohol; leicht in Eisessig und Ligroin; sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

I. 0.1808 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4727 g Kohlensäure und 0.1032 g Wasser.

II. 0.1220 g Substanz gaben 11.6 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	71.64	71.32	—	
H	5.97	6.34	—	>
N	10.45	—	10.65	>

β -Benzildioxim-dimethyläther.

[Körper (β_2).]

Feine, weisse, zu Rosetten gruppirte Nadelchen oder derbe, kurze Prismen. (Aus Aether beim langsamen Verdunsten.) Schmelzpunkt: 88—89°. Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in Ligroin; leicht in Alkohol und Aether; sehr leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

I. 0.1522 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3990 g Kohlensäure und 0.0891 g Wasser.

II. 0.1533 g Substanz gaben 14.7 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	71.64	71.52	—	
H	5.97	6.50	—	>
N	10.45	—	10.63	>

Mit Salzsäure geht die Substanz eine Verbindung ein, die der entsprechenden des Körpers (α_2) in jeder Beziehung täuschend ähnlich ist, nur der Schmelzpunkt liegt bedeutend tiefer, ungefähr bei 130°.

Die Chlorbestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der α -Verbindung angegeben ist.

0.0729 g Substanz gaben 0.0264 g Chlorsilber und 0.0066 g Silber.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl	11.66	11.95 pCt.

Base $C_{16}H_{14}N_2$.

Die Base, welche als Nebenproduct der Methylierung sowohl des α -, wie des β -Dioxims entsteht, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, seidenglänzenden Nadeln oder dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen; aus ätherischen Lösungen scheidet sie sich dagegen in kleinen, stark glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen von rhombischem Aussehen ab. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform.

Nach den Ergebnissen der Analysen — es wurden Proben verschiedener Darstellungen analysirt — besitzt die Base die Formel $C_{16}H_{14}N_2$.

I. 0.1820 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5481 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.

II. 0.1207 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 746 mm Druck.

III. 0.1214 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 746 mm Druck.

IV. 0.1222 g Substanz gaben 13.65 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C 82.06	82.13	—	—	— pCt.
H 5.98	6.44	—	—	„
N 11.97	—	11.93	11.90	12.28 „

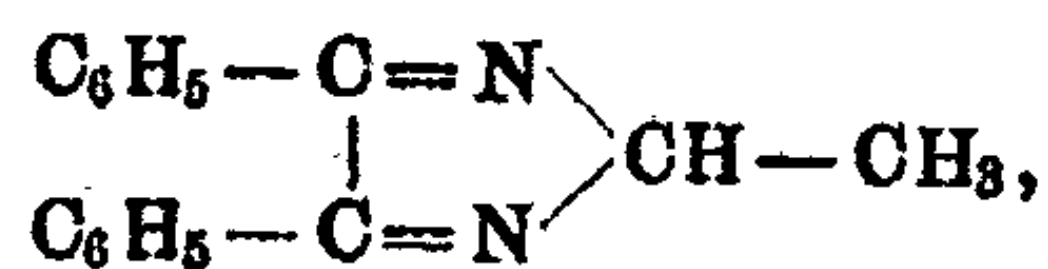
Charakteristisch für die Base ist das schwer lösliche Nitrat derselben. Giesst man eine heisse, verdünnte salzsaure Lösung der Base und eine heisse Lösung von Salpeter zusammen, so scheidet sich das Nitrat beim Erkalten in derben, flachen Nadeln ab. Fügt man zu einer verdünnten kalten Lösung dieses Salzes eine Auflösung von Natriumnitrit, so wird keine Nitrosoverbindung gebildet, sondern die freie Base wieder ausgefällt.

Die Base ist einsäurig; dies zeigt die Analyse ihres Platindoppelsalzes, welches man in Form von goldgelben, glänzenden Blättchen erhält, wenn man zu einer heissen, mässig verdünnten salzsauren Lösung der Base Platinchlorid fügt. Das im Vacuum getrocknete Salz verliert bei 100° nicht an Gewicht.

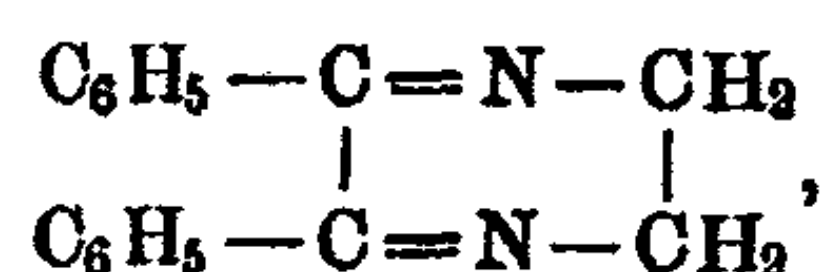
0.2619 g bei 100° getrockneter Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0587 g Platin.

	Berechnet für $[C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt (197)	22.39	22.42 pCt.

Es sind bereits zwei Basen bekannt, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen und zugleich Abkömmlinge des Benzils sind. Die eine ist das Methyl-diphenylglyoxalin,



welches Japp und Wynne¹⁾ aus Benzil, Acetaldehyd und Ammoniak darstellten. Diese Verbindung ist von der unseren durchaus verschieden, da sie erst bei 235° schmilzt. Das andere Isomere ist das »Diphenyldihydropyrazin«,



von Mason²⁾, welches durch Condensation von Aethylendiamin mit Benzil gewonnen wird. Diese Base hat nach den Angaben des Entdeckers fast genau denselben Schmelzpunkt wie die unsrige, nämlich 160—161°, ist aber leicht löslich in Aether und wird (höchst auffallenderweise) durch Säuren beim Erhitzen sofort in ihre Componenten gespalten, während unsere Base vollkommen beständig ist.

Welche Constitution unserer Base zukommt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden; diese Frage interessirt uns auch im Augenblick weniger als die Thatsache, dass dieselbe Base aus beiden Dioximen entsteht.

Reduction der vier Isomeren.

Um Aufschluss über die Natur der vier isomeren Körper von der Zusammensetzung der Dioximidmethyläther zu gewinnen, unterwarfen wir sie zunächst der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Das Verfahren und der Verlauf der Reaction waren in allen Fällen gleich. 0.8—0.9 g des betreffenden Körpers wurden mit der gleichen Gewichtsmenge amorphen Phosphors und dem fünffachen Gewicht an Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) 8—10 Stunden im Rohr auf 190—230° erhitzt. Aus allen Reactionsproducten liess sich leicht in reichlicher Ausbeute Dibenzyl isoliren, welches durch den Schmelzpunkt 52°, die Krystallform, das Dinitroderivat vom Schmelzpunkt 178° u. s. w. erkannt und mit aller Sicherheit identificirt wurde. Hieraus ergiebt sich, dass alle vier Körper noch wahre Abkömmlinge des Benzils sind, d. h. die Kette $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ enthalten. Die Beckmann'sche Umlagerung oder eine der Benzilsäurebildung analoge Reaction ist also bei der Entstehung keines der vier isomeren Körper eingetreten.

¹⁾ Chem. Soc. 1886, I, 462; diese Berichte XIX, Ref. 600.

²⁾ Diese Berichte XX, 268.

Einwirkung von Alkohol bei hoher Temperatur auf die Körper der α -Reihe.

Versuche, nach Analogie mit dem Verhalten des freien α -Dioxims die beiden α -Derivate durch Erhitzen mit Alkohol in die entsprechenden β -Derivate umzuwandeln, waren erfolglos. Der Körper (α_1) wird von Alkohol nicht im geringsten angegriffen, selbst wenn man beide Substanzen mehrere Stunden zusammen auf $240-250^\circ$ erhitzt. Lässt man dagegen Alkohol auf die Verbindung (α_2) einige Stunden bei $170-180^\circ$ einwirken, so findet je nach der Dauer des Versuches eine mehr oder minder starke Zersetzung statt, die sich durch Dunkel-färbung der Lösung kundgibt. β -Derivate liessen sich in dem Reactionsproduct, welches gewöhnlich noch unveränderte Ausgangsubstanzen enthielt, in keinem Falle nachweisen.

Einwirkung von Salzsäure auf die vier Isomeren bei höherer Temperatur.

Gegenüber der Einwirkung concentrirter Salzsäure in der Hitze zeigen die Isomeren ein sehr bemerkenswerthes, verschiedenes Verhalten. Erhitzt man (α_2) oder (β_2) etwa 10 Stunden lang mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohr auf 100° , so entsteht in beiden Fällen ein gelber Syrup, in dem sich leicht Benzil nachweisen und in Substanz isoliren lässt (Schmelzpunkt 95°), während die salzsaure Flüssigkeit einen Körper enthält, der die Kupferreaction des Hydroxylamins zeigt. Die Reaction verläuft also bei diesen beiden Substanzen genau so wie bei den freien Dioximen, welche bekanntlich durch Salzsäure in Hydroxylamin und Benzil gespalten werden, nur weniger glatt. Die Körper werden in Benzil und Methylhydroxylamin zerlegt, welches letzteres aber beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure z. Th. weitere Zersetzung erleidet (Ann. Chem. Pharm. 182, 225; diese Berichte XVI, 827). Diese Verbindungen (α_2) und (β_2) erweisen sich also als die wahren Dimethyläther der Dioxime, womit auch ihre Fähigkeit, lockere salzsaure Salze zu bilden, im Einklang steht.

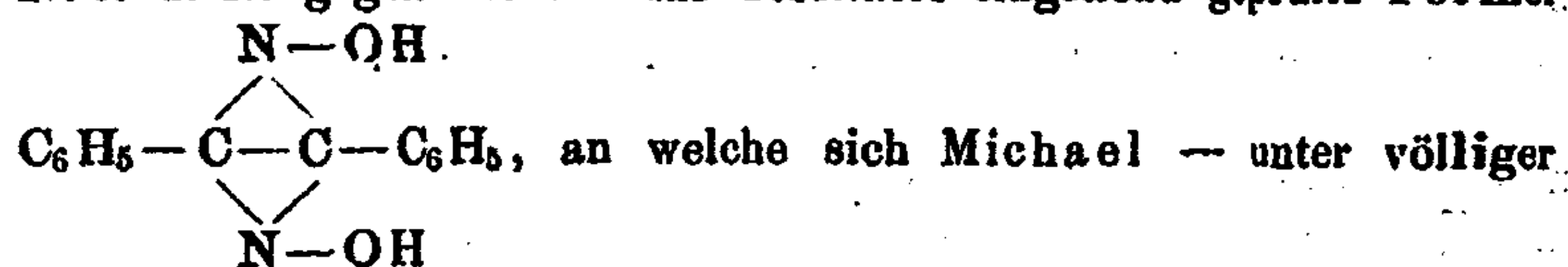
Ganz anders die beiden Isomeren (α_1) und (β_1). Unter denselben Bedingungen mit Salzsäure erhitzt, liefert (α_1) gleichfalls einen gelben Syrup; isolirt man denselben aber und verreibt ihn mit wenig kaltem Alkohol, so erstarrt er zu einer weissen Krystallmasse, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol alle Eigenschaften des Körpers (β_1) besitzt. Diese Umwandlung von (α_1) in (β_1) verläuft nahezu quantitativ, nur ganz geringe Mengen harziger Nebenproducte treten dabei auf, jedoch keine Spur Benzil.

(β_1) wird, wie schon aus diesem Versuch hervorgeht, bei 100° überhaupt nicht von Salzsäure angegriffen, selbst bei 150° wird es

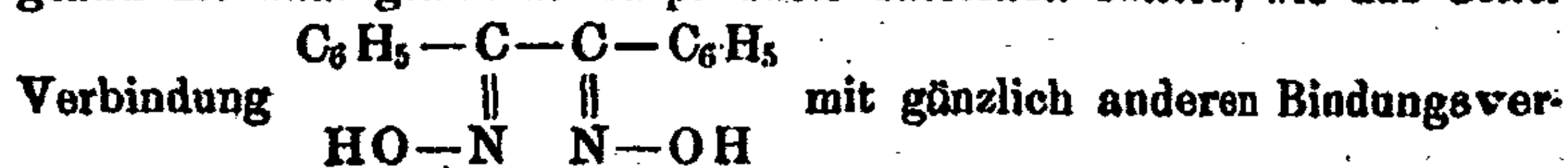
durch stundenlanges Erhitzen mit Salzsäure kaum verändert. Erst bei etwa 170° findet eine energische Einwirkung der Salzsäure statt. Der Körper (β_1) wird glatt in Benzoëssäure übergeführt; Benzil wird nicht gebildet, und in der salzsauren Flüssigkeit lässt sich nur Ammoniak nachweisen.

Diese Versuche zeigen deutlich, dass die beiden Körper (α_1) und (β_1) nicht die Dimethyläther der Dioxime sind. Welches die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen ist, bleibt noch zu ermitteln, doch sei schon hier daran erinnert, dass mehrfach bei Einwirkung von Jodmethyl auf organische Substanzen nicht einfache Methylierung stattfindet, sondern der Rest des Jodmethyls sich als Methylen in vorhandene Kohlenstoffketten einschleibt. So entstehen nach den Beobachtungen von E. Fischer und Steche¹⁾ bei der Methylierung von Indolen Hydrochinoline und analog nach den Versuchen von Ciamician und Anderlini²⁾ aus Pyrrolderivaten Abkömmlinge des Hydropyridins. Ob ähnliche oder anderartige Vorgänge sich bei der Bildung der nicht ätherartigen Isomeren abspielen, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, nur ist der Eintritt von Kohlenstoffatomen in die Hauptkette $C_6H_5-C-C-C_6H_5$ ausgeschlossen, da ja beide Verbindungen bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Dibenzyl liefern. Die Constitution der nicht ätherartigen Isomeren soll einer eingehenden Prüfung unterworfen werden.

Wir sehen, wie schon bemerkt, in den beschriebenen Versuchen eine wichtige Stütze für unsere Ansicht. Dieselben sprechen auf's Neue z. B. gegen die von uns besonders eingehend geprüfte Formel



Ignorirung einiger der wichtigsten Gegenstände — bei seiner Polemik klammert. In der That ist nicht einzusehen, wie aus einem Körper von dieser Formel bei der Methylierung — einem Process, der in diesem Falle sich bei der niedrigen Temperatur von etwa 50° abspielt und einen so absonderlichen und complicirten Verlauf nimmt — genau die analogen Reactionsproducte entstehen sollten, wie aus einer



¹⁾ Diese Berichte XX, 818.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2855.

hältnissen; vielmehr spricht der bei beiden Körpern bis in's Kleinste analoge Verlauf der Reaction unzweideutig dafür, dass in den Ausgangssubstanzen dieselbe Art der Atomverkettung besteht.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche mögen hier noch einige kurze Bemerkungen über die

Reduction der beiden Dioxime

folgen. Wir haben diese Reaction nicht so eingehend verfolgt wie die Methylierung der Dioxime, weil N. Polonowska¹⁾ in Zürich mit dem Studium der Reductionsproducte der Dioxime beschäftigt ist und weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt hat. Ueberdies stellte sich bald heraus, dass die Reduction in noch weit verwickelterer Weise verläuft als die Methylierung und zu Producten führt, die zwar in beiden Fällen identisch bzw. analog sind, aus denen sich aber keine sicheren Rückschlüsse auf die gleiche oder verschiedenartige Constitution der Ausgangskörper ziehen lassen.

Kocht man α -Benzildioxim mit Zinkstaub und Natronlauge, so erhält man im wesentlichen folgende Producte:

1. Tetraphenylaldin,
2. Benzil,
3. einen bei 54° schmelzenden, stickstofffreien Körper, wahrscheinlich Dibenzyl. Ausserdem entstehen zahlreiche, nicht definierte Producte, unter anderen eine bei ca. 150° schmelzende, in Aether und Alkohol schwerlösliche Base.

Ebenso gewinnt man aus β -Dioxim:

- 1) Tetraphenylaldin,
- 2) Benzil,
- 3) den bei 54° schmelzenden dem Dibenzyl gleichenden Körper.

Daneben bilden sich auch hier zahlreiche, schwer zu trennende Producte, unter denen die erwähnte bei circa 150° schmelzende Base, sowie ein stickstoffhaltiger, nicht basischer, bei 212–213° schmelzender Körper isolirt wurden.

Auch in diesem Falle tritt also das analoge Verhalten der beiden Dioxime bei einer so complicirten, zu zahlreichen Producten führenden Reaction deutlich zu Tage.

Wir wollen indessen nochmals ausdrücklich hervorheben, dass wir den bei der Reduction beobachteten Thatsachen bei weitem nicht den Werth beimessen wie den Ergebnissen der Methylierung. Die Producte der Reduction beider Dioxime sind theils solche, aus denen bereits aller Stickstoff herausgenommen ist, theils verdanken sie, wie

¹⁾ Diese Berichte XXI, 488.

das Tetraphenylaldin, einem complicirten Condensationsvorgange, der gleichfalls mit theilweiser Abspaltung des Stickstoffes verbunden ist, ihre Entstehung. Alle diese Körper sind daher nicht geeignet, Aufschluss über die Bindungsverhältnisse in den beiden Dioximen zu geben. Es ist vielmehr denkbar, dass zunächst stets Reduction der Isosnitrosogruppen zu Amidogruppen stattfindet, wodurch in beiden Fällen derselbe Diamidokörper entstehen kann, und dass die weiteren Producte aus tiefergehender Veränderung des primär gebildeten Diamidokörpers hervorgehen.

Ohne auf die Einzelheiten unserer mehrfach abgeänderten Versuche einzugehen, mögen hier noch einige Worte Platz finden über das bei beiden Dioximen in gleicher Weise angewandte Reducionsverfahren, welches zu den oben erwähnten Producten geführt hat.

Eine Lösung von 1 Theil α - oder β -Dioxim und etwa $1\frac{1}{2}$ Theilen Aetznatron in 8 Theilen Wasser wurde zum Sieden erhitzt und darauf allmählich in kleinen Portionen mit etwa $1\frac{1}{2}$ Theilen Zinkstaub versetzt. Sogleich begann sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel abzuscheiden, während gleichzeitig lebhaftere Entwicklung von Ammoniak eintrat. Sobald eine Probe der Lösung erkennen liess, dass kein unangegriffenes Dioxim mehr vorhanden war, wurde das Oel mit viel Aether aufgenommen, der ätherische Auszug mehrfach mit sehr verdünnter Salzsäure geschüttelt — salzsaurer Auszug S — abgehoben und getrocknet.

Beim Eindunsten schieden sich farblose oder schwach gelbliche, kurze Nadeln aus, die sich nach dem Abfiltriren an der Luft allmählich intensiver gelb färbten. Der Körper ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, leicht dagegen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe auf und wird durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 246° . Alle diese Eigenschaften charakterisiren den Körper als das von Japp und Wilson¹⁾ sowie von E. Braun und V. Meyer²⁾ gewonnene Tetraphenylaldin, welches auch bereits von M. Polonowska³⁾ bei der Reduction des β -Dioxims nach der H. Goldschmidt'schen Methode in geringer Menge erhalten worden ist. Die Ausbeute an Tetraphenylaldin schwankt zwischen 10—20 pCt. des Ausgangsmaterials, wenn das α -Dioxim, zwischen 5—10 pCt., wenn das β -Dioxim angewandt wird.

Das Filtrat von dem Tetraphenylaldin hinterliess beim völligen Eindunsten einen Rückstand, aus dem sich durch vielfaches Umkry-

¹⁾ Chem. Soc. 1886, I, 825; 1887, I, 98.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1269.

³⁾ Diese Berichte XXI, 490.

stallisiren theils aus Gemischen von Benzol und absolutem Alkohol, theils aus letzterem allein weitere Mengen von Tetraphenylaldin und die eingangs aufgeführten nicht basischen Körper isoliren liessen. Zu erwähnen ist betreffs des bei 54° schmelzenden Körpers, dass derselbe in seinem Aussehen und seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr an Dibenzyl erinnerte, welches bekanntlich bei 52° schmilzt. Da indessen die schliesslich zu Gebote stehende Menge reinen Materials zu gering war, um das charakteristische Dinitroderivat darzustellen, so muss es dahingestellt bleiben, ob der vorliegende Körper wirklich Dibenzyl war.

Aus dem salzsauren Auszuge S wurde durch Uebersättigen mit Alkali und Extrahiren mit Aether eine harzige Masse erhalten, die aus einem Gemenge eines oder mehrerer hochschmelzender, kaum basischer Producte und einer ausgesprochenen Base bestand. Von letzterer Substanz erweichten die aus α - und β -Dioxim gewonnenen Proben gleichzeitig bei 146° und schmolzen innerhalb der nächsten Grade. Beide Proben waren ferner sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Wenn daher auch bei den geringen, nach den verlustreichen Reinigungsoperationen zur Verfügung stehenden Substanzmengen die Identität beider Körper nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden konnte, so ist dieselbe doch nach dem Gesagten als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen.

Versuche mit substituirtten Benzilen.

Nachdem wir die eigenthümlichen Isomerieverhältnisse der Benzildioxime erkannt hatten, musste es unsere Aufgabe sein, zu prüfen, ob dieselben Erscheinungen auch bei den Dioximen anderer 1.2 Diketone wiederkehrten. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben ein sehr bemerkenswerthes Ergebniss geliefert. Die nächsten, durch Substitution entstandenen Verwandten des Benzils, wie das Anisil und das *p*-Tolil verhalten sich nach Versuchen von Hrn. Stierlin, über die derselbe nächstens berichten wird, genau wie das Benzil, auch sie liefern je zwei Dioxime, von denen das eine sich in das andere umwandeln lässt, und je zwei Reihen Derivate derselben, die α -Derivate sind auch hier weniger löslich als die β -Verbindungen u. s. w.: kurz, es herrscht völlige Analogie.

Versuche mit dem Dimethylglyoxim



Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt dagegen das Dioxim des Diacetyls, das Dimethylglyoxim, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})-\text{C}(\text{NOH})-\text{CH}_3$, welches schon vor längerer Zeit von Schramm¹⁾ im Laboratorium

¹⁾ Diese Berichte XVI, 180.

des Einen von uns in Zürich dargestellt und kürzlich auch von Fittig¹⁾ erhalten worden ist.

Dieser Körper lässt sich durch keines der Mittel, die sonst zum Ziele führen, in eine isomere Verbindung überführen. Erhitzt man z. B. das Dioxim mehrere Stunden mit absolutem Alkohol im Rohr auf 150—170°, oder auch 200—220°, so tritt nur eine geringe Zersetzung ein, während die Hauptmasse des Körpers unverändert bleibt. Bei höheren Temperaturen, 230—245°, zersetzt sich das Oxim vollständig, ohne dass es gelingt, fassbare Producte der Reaction zu gewinnen. Ebenso wenig lässt sich eine Umlagerung des Dioxims erzielen, wenn man es in der Kälte mit Acetylchlorid, oder nach Beckmann mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure behandelt. In beiden Fällen bildet sich eine bei ca. 112° schmelzende Acetylverbindung, welche durch verdünntes Alkali beim Erwärmen leicht zerlegt wird; aus der alkalischen Lösung scheiden Säuren das unveränderte Ausgangsproduct wieder aus.

Die erwähnten Thatsachen liefern unseres Erachtens ein weiteres Moment zu Gunsten unserer Anschauungen über die Isomerie der Benzildioxime und seiner Verwandten. Körper, welche ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar besitzen, können ausser in der begünstigten Configuration in einer weniger begünstigten Form auch dann noch auftreten, wenn starke Verwandtschaftskräfte die begünstigte Modification wiederherzustellen streben, da die doppelte Bindung eine Rotation der beiden Kohlenstoffatome, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, unmöglich macht und so die Umwandlung der weniger begünstigten Form in die begünstigte verhindert. Sind dagegen, wie in den betrachteten Dioximen, die mittleren Kohlenstoffatome durch einfache Bindung mit einander verkettet, so können zwei isomere Modificationen nur dann dauernd bestehen, wenn die mit jenen Kohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Gruppen ungefähr den gleichen Grad von Negativität besitzen, so dass die Affinitäten keinen erheblichen orientirenden Einfluss ausüben können, welcher das ausschliessliche Zustandekommen der begünstigten Configuration zur Folge haben würde²⁾.

Diese Bedingung ist erfüllt bei den Benzildioximen und den Oximen substituierter Benzile, da die Phenyl-, Toly-, Anisylgruppe einerseits und die Isonitrosogruppe andererseits in Bezug auf den Grad der Negativität einander ungefähr gleich zu stellen sind; und somit sehen wir denn auch diese Verbindungen in zwei isomeren Formen existiren. Im Dimethylglyoxim steht dagegen der negativen Isonitrosogruppe die indifferente Methylgruppe gegenüber, eine Annäherung der beiden

¹⁾ Diese Berichte XX, 3184.

²⁾ Vergl. V. Meyer und E. Riecke, diese Berichte XXI, 954.

negativen Isonitrosogruppen wird daher hier nicht durch gleichzeitig anwesende Radicale von gleich grosser Negativität erleichtert. Dadurch wird die dauernde Existenzfähigkeit der weniger begünstigten Configuration verhindert und demgemäss besteht das Dimethylglyoxim nur in einer Form.

Der Probleme, welche sich als Folgen dieser Untersuchungen darbieten, und deren Lösung hohes Interesse bietet, besteht noch eine grosse Anzahl. Wir gedenken das Studium derselben fortzuführen und sehen noch einer Reihe von Arbeiten entgegen, die uns muthmaasslich lange Zeit in Anspruch nehmen werden. Zunächst haben wir eine Untersuchung über die Benzyl-derivate der Benzildioxime in Angriff genommen, welche ebenfalls einen eigenartigen Verlauf nimmt; wir hoffen, dass dieselbe weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung unserer Theorie der stereo-chemischen Isomerie bei einfacher Kohlenstoffbindung und Abwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome bieten wird.

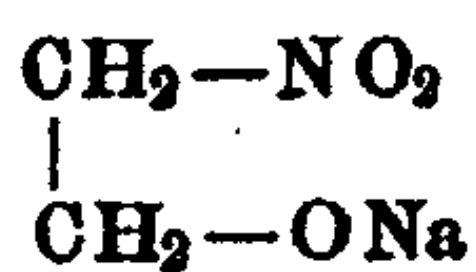
Göttingen. Universitätslaboratorium.

650. Robert Demuth und Victor Meyer:
Ueber Nitroäthylalkohol.

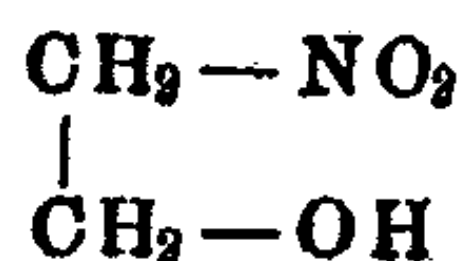
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. December.)

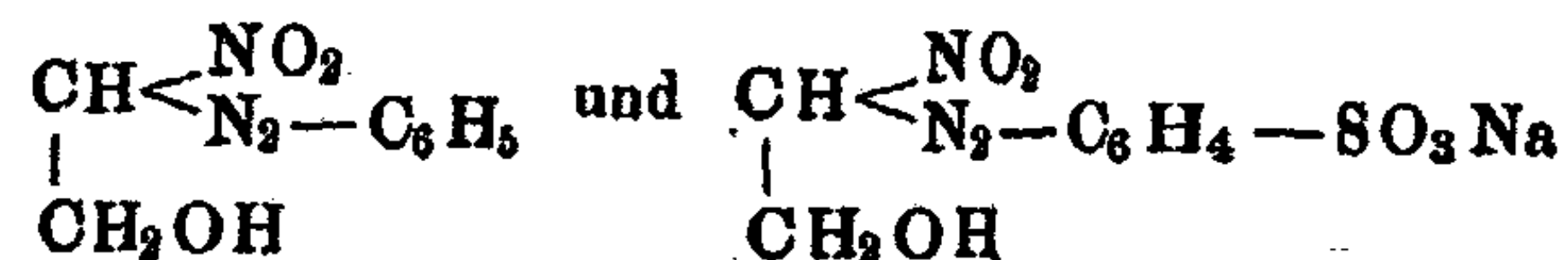
Im Jahre 1875 erhielt der Eine von uns durch Einwirkung von Silbernitrit auf Aethylenjodhydrin einen stickstoffhaltigen Alkohol, der sich wie ein primärer Nitrokörper verhielt. Der Versuch wurde indessen nicht publicirt, da es auf keine Weise gelang, die Substanz rein zu erhalten. — Wir haben die vor 13 Jahren abgebrochene Arbeit wieder aufgenommen, und jetzt ist uns die Reindarstellung der interessanten Verbindung geglückt. Während nämlich der Alkohol und seine Ester weder für sich noch in Vacuum destillirbar sind und daher eine Reinigung durch Destillation unmöglich war, haben wir nunmehr ein schönes, in Alkohol unlösliches, explosives Natriumsalz isolirt, welches die Verbindung:



im chemisch reinen Zustande darstellt. Durch Lösen in Wasser, Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether kann aus ihr ein mit Wasser mischbares Oel isolirt werden, dessen Analyse die Formel:



bestätigte und welches sich durchaus wie ein Alkohol verhält. Derselbe ist durch die Bildung schöner Azofarbstoffe ausgezeichnet, unter welchen die Verbindungen:



rein erhalten und analysirt worden sind.

Mit der eingehenden Untersuchung des Nitroalkohols sind wir zur Zeit beschäftigt.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

651. H. Schütz: Untersuchungen über Derivate des *p*-Diphenols.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 20. December.)

Die im letzten Heft dieser Berichte enthaltene Abhandlung von Kunze über Nitroparadiphenole veranlasst mich in Kürze über die Resultate einer Untersuchung zu berichten, welche ich auf Veranlassung von Professor Zincke unternahm; durch dieselben kann ich die erwähnte Mittheilung nicht allein bestätigen, sondern auch bezüglich der Tetranitroverbindung ganz wesentlich ergänzen.

Ebenso wie man von Derivaten des Naphtalins zu solchen des Indens, von denen des Benzols zu R-Pentenderivaten gelangt, so durfte man erwarten von Diphenylabkömmlingen zu Verbindungen aus der Reihe des Phenylpentens und Di-R-Pentens zu kommen:

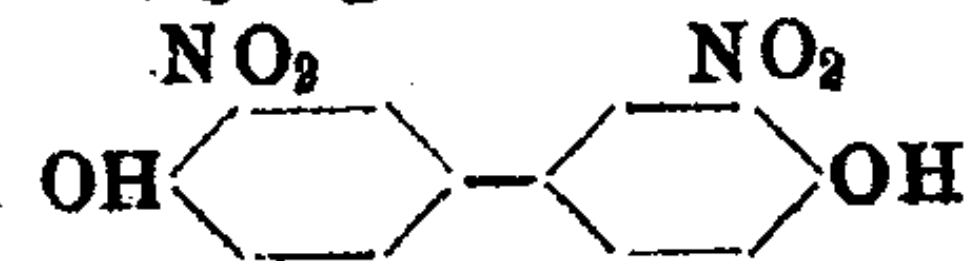


Phenole und namentlich leicht *o*-Amidophenole können in der Weise umgewandelt werden.

Die erste solcher Umwandlungen wurde von Zincke bei dem Dichlor- β -naphthochinon eingehend untersucht und erklärt, und war dadurch der Anstoss zu einer Reihe von Untersuchungen gegeben, welche zum grössten Theil in diesen Berichten bereits veröffentlicht worden sind.

Mir wurde zunächst die Aufgabe zu Theil, diejenigen Derivate des Diphenyls kennen zu lernen, welche als Ausgangspunkt für die Umwandlung des Diphenyls in dem erwähnten Sinne dienen konnten, in erster Linie also die Dioxy- und die *m*-Amidooxyverbindung. Als Ausgangspunkt diente das leicht aus Benzidin darstellbare *p*-Diphenol (Schmelzpunkt 269—270°).

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenol, in Eisessig gelöst und in der Kälte, wurde das in rothgelben, goldglänzenden Nadeln

krystallisierende *m*-Dinitro-*p*-Diphenol  erhalten, welches in Alkohol unlöslich, in Eisessig nur schwer löslich ist und bei 280° schmilzt (Kunze 272°).

Die aus demselben mit Essigsäureanhydrid dargestellte Diacetylverbindung bildet strohgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 215°; die Benzoylverbindung krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 206°; beide sind in heissem Eisessig leicht löslich.

Das aus dem Dinitrodiphenol durch Reduction mit Zinnchlorür gewonnene Chlorhydrat des Diamidodiphenols $C_{12}H_6(NH_2)_2(OH)_2 \cdot 2HCl$ bildet farblose in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Die Lösung des Chlorhydrats giebt mit Schwefelsäure versetzt eine Ausscheidung des in Nadelchen krystallisirenden Sulfats $C_{12}H_6(NH_2)_2(OH)_2 \cdot H_2SO_4$. Das Pikrat der Base krystallisirt in warzenförmig gruppirten Nadeln aus Alkohol. Ein gut charakterisirtes Platindoppelsalz der Base konnte nicht erhalten werden; die Base selbst ist an der Luft wenig beständig, sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen Nadelchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Diazotirt liefert das Diamidodiphenol eine Verbindung, welche chlorfrei und explosiv ist; wegen der letzteren Eigenschaft habe ich dieselbe nicht analysirt, in Uebereinstimmung mit Kunze, welcher die explosive Eigenschaft nicht erwähnt, schreibe ich ihr jedoch die Constitution eines Bisdiazodiphenols $N \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} C_6H_5 \cdot C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown N \diagup \end{array} N$ zu;

die Verbindung bildet mit Alkohol und Aether aus der salzsauerer Lösung gefällt dunkelrothe, metallglänzende Nadeln. Ihre Umwandlung in ein Tetraoxydiphenyl gelang leider nicht, beim Kochen mit Wasser entstand eine gefärbte wenig charakterisirte Verbindung. Mit Natriumsulfit liefert die Diazoverbindung ein in gelben Nadeln krystallisirendes diazosulfonsaures Salz.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Diamidodiphenol erhielt ich ein Diacetyldiamidodiphenol, $C_{12}H_6(OH)_2(NHCOCH_3)_2$; es bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 210° ; es ist in Alkalien löslich, in Säuren unlöslich. Kunze erhielt offenbar unter wenig abweichenden Versuchsbedingungen eine Tetracetylverbindung. Mit Acetylchlorid auf 150° erhitzt liefert das Diamidodiphenol das auf anderem Wege von Kunze gewonnene Diäthyldiamidodiphenol; nach meinen Beobachtungen bildet es Nadeln vom Schmelzpunkt 195° (Kunze 193°). Es ist in Alkalien unlöslich, in Säuren dagegen löslich, mit Salzsäure erhitzt wird es in salzsaures Diamidodiphenol zurückverwandelt; seine Entstehung entscheidet die Constitution des Dinitrodiphenols, wie schon Kunze angiebt.

Den Schmelzpunkt des durch Einwirkung überschüssiger Salpetersäure auf *p*-Diphenol in der Wärme entstehenden Tetranitrodiphenols fand ich bei 225° (Kunze 220°). Charakteristisch für dasselbe ist ein in Natronlauge schwer lösliches neutrales Natriumsalz, $C_{12}H_4(NO_2)_4(O Na)_2$, welches rothe, glänzende Nadelchen bildet; es löst sich in warmem Wasser auf und beim Erkalten krystallisirt das saure Natriumsalz $C_{12}H_4(NO_2)_4(O Na)OH$ in braunrothen Nadeln.

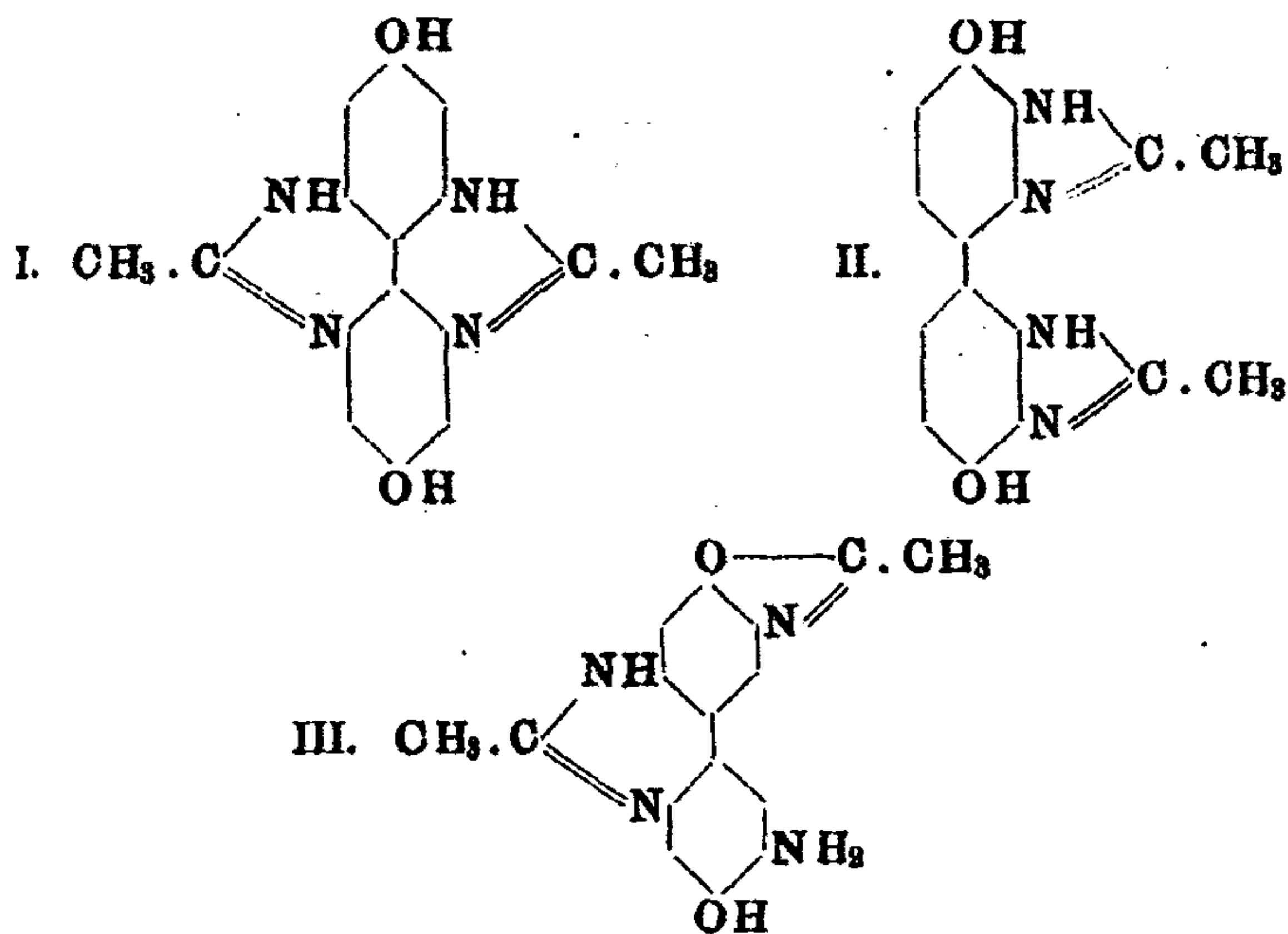
Mit Essigsäureanhydrid gekocht, entsteht aus dem Tetranitrodiphenol die Diacetylverbindung $C_{12}H_4(NO_2)_4(OCOCH_3)_2$, welche gelbe schwerlösliche Nadeln bildet und bei 236° schmilzt.

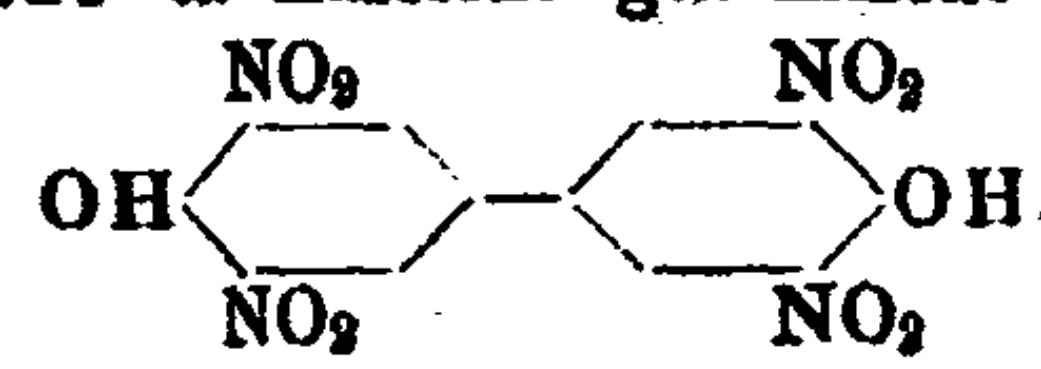
Das durch Reduction des Nitrokörpers erhaltene Tetramidodiphenol bildet ein Chlorhydrat, $C_{12}H_4(OH)_2(NH_2)_4 \cdot 4HCl \cdot 4H_2O$; das Krystallwasser entweicht nicht ohne Zersetzung des Salzes. Das aus dem Chlorhydrat gewonnene Sulfat des Tetramidodiphenols, $C_{12}H_4(OH)_2(NH_2)_4 \cdot H_2SO_4$, bildet weisse Nadeln, das Pikrat krystallisirt in rothgelben Nadeln. Das Chlorplatinat ist sehr unbeständig. Die freie Base bildet, durch Soda gefällt, silberglänzende, sehr unbeständige Blättchen.

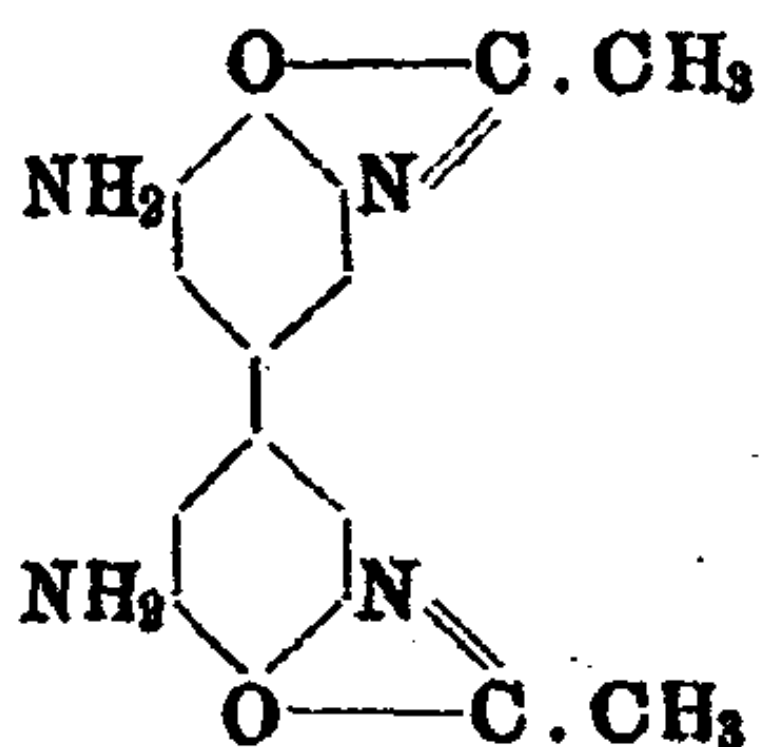
Längere Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht, liefert die Base ein Hexaacetyltetramidodiphenol, $C_{12}H_4(NHCOCH_3)_4(OCOCH_3)_2$, in Form eines weissen krystallinischen Pulvers; sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 300° .

Beim Erwärmen mit Natronlauge geht die Hexaacetylverbindung in Lösung und es entsteht die in glänzenden Nadelchen krystallisirende Tetracetylverbindung, $C_{12}H_4(NHCOCH_3)_4(OH)_2$, deren Schmelzpunkt bei 280° liegt. Bei längerem Behandeln mit Natronlauge geht die Reaction weiter und es entsteht eine unbeständige, krystallisirende Verbindung, in welcher ich ein Diacetylderivat vermute.

Acetylchlorid wirkt auf das Tetraamidodiphenol in anderer Weise ein, es entsteht keine der beschriebenen Acetylverbindungen, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_4O_2$. Ihre Bildungsweise wird also durch folgende Gleichung ausgedrückt: $C_{12}H_4(OH)_2(NH_2)_4 + 2CH_3COCl = C_{16}H_{14}N_4O_2 + 2H_2O + 2HCl$. Durch längeres Kochen mit Salzsäure kann diese Verbindung in salzsaures Tetraamidodiphenol zurückverwandelt werden, in Alkalien ist sie löslich; es ist also merkwürdiger Weise mindestens eine der beiden Hydroxylgruppen intact geblieben und können also wahrscheinlich nur folgenden Formeln in Betracht kommen:



Die von Kunze in Aussicht genommene Formel des Tetra-nitrodiphenols, , erscheint weniger wahrscheinlich, da dieselbe zu einer Aethenylverbindung von folgender Formel:



führen würde, welche in Alkalien nicht löslich sein kann. Da nun bei Eintritt einer Nitrogruppe diese sich neben Hydroxyl stellt, so erscheint

die Formel II wohl als die wahrscheinlichste, doch werde ich die Verbindung jedenfalls noch einer genaueren Untersuchung unterziehen, um festzustellen, ob eine oder beide Hydroxylgruppen intact geblieben sind.

Aus dem Mitgetheilten erhellt, in welcher Weise das oben angegebene Problem zu lösen sein wird; ein Dibrenzcatechin scheint nicht zugänglich zu sein und wird man also die Amidoxyverbindung als Ausgangspunkt für die Umwandlung in Ketoderivate des Diphenyls ins Auge fassen müssen.

652. W. Ostwald: Ueber die Isomalsäure.

(Eingegangen am 29. December.)

Die täglich sich vermehrende Zahl neuer organischer Verbindungen wird schon längst von den beteiligten Fachgenossen mit etwas gemischten Gefühlen betrachtet. Um so ungetheilter wird, hoffe ich, die Genugthuung sein, wenn einmal der entgegengesetzte Vorgang eintritt und einige Stoffe, die bisher in der Litteratur ein unangefochtenes Dasein geführt haben, in das Reich der Schatten verwiesen werden.

Unter den Präparaten, welche aus den Sammlungen des früher von O. L. Erdmann geleiteten chemischen Laboratoriums gegenwärtig an mein Institut übergegangen sind, fand sich ein mit »Isomalsäure, Kämmerer« gezeichnetes Glas, welches Krystalle einer schwach bräunlich gefärbten Substanz enthielt. Da es mit dieser Säure eine eigene Bewandniss hat — dieselbe ist überhaupt nur ein einziges Mal beobachtet worden und darauf gleich auf immer verschwunden¹⁾ — so interessirte es mich, ihre elektrische Leitfähigkeit festzustellen, um aus derselben Schlüsse auf ihre Natur ziehen zu können.

Zunächst handelte es sich um die Ermittlung der Basicität der Isomalsäure. Ihr Entdecker Kämmerer giebt ihr die Formel $C_6H_6O_6$ und betrachtet sie als zweibasische Säure. Durch die Bestimmung der Leitfähigkeit ihres Natriumsalzes konnte ich die Richtigkeit dieser Annahme leicht entscheiden, da nach einer von mir früher gefundenen und noch unlängst von neuem bestätigten Gesetzmässigkeit²⁾ die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 189, 257. 1866.

²⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 1, 105 und 2, 901.

Basicität der Säuren in dem Einfluss der Verdünnung auf die molekulare Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze zu unzweideutigem Ausdruck kommt.

Die gemessenen Werthe sind:

Isomalsaures Natron.

ν	μ	} $\Delta = 28.5$
32	81.0	
64	88.0	
128	94.9	
256	100.9	
512	105.8	
1024	109.5	

Unter ν steht die Verdünnung, die Zahl der Liter, in welcher ein Grammäquivalent des Salzes (entsprechend 23 g Natrium) enthalten ist; μ bedeutend die molekulare Leitfähigkeit bei 25°. Der Unterschied der Werthe zwischen $\nu = 32$ und $\nu = 1024$ beträgt 28.5. Nun besagt die erwähnte Gesetzmässigkeit, dass dieser Unterschied stets ungenähert den Werth $n \times 10$ hat, wo n die Basicität der Säure ist. Daraus geht unzweideutig hervor, dass die Isomalsäure Kämmerer's dreibasisch ist, da bei den nicht sehr starken organischen Säuren der Factor gewöhnlich etwas kleiner als 10 ausfällt.

Zum Vergleich theile ich gleichzeitige Messungen an citronensaurem Natron mit:

Citronensaures Natron.

ν	μ	} $\Delta = 28.3$
32	81.2	
64	87.7	
128	94.9	
256	101.2	
512	105.9	
1024	109.5	

Wie man sieht, ist nicht nur der Unterschied $\Delta = 28.3$ innerhalb der Versuchsfehler dem oben gefundenen Werth 28.5 gleich, sondern die Leitfähigkeiten selbst stimmen innerhalb der gleichen Grenze überein.

Daraus folgt, dass die Isomalsäure nicht nur dreibasisch, sondern auch, dass sie mit der Citronensäure gleich zusammengesetzt sein muss, da, wie ich neulich gefunden habe¹⁾, isomere Ionen gleich schnell wandern. Nicht isomere Ionen von relativ einfacher Zusammensetzung können dagegen nur dann gleich schnell wandern, wenn sie aus ganz verschiedenen Elementen bestehen, was hier ausgeschlossen

¹⁾ Zeitschr. f. physikal. Chemie 2, 848.

ist. Vergleicht man zudem die gefundenen Zahlen mit der Leitfähigkeit des äpfelsauren Natrons, so tritt der Unterschied deutlich hervor.

Äpfelsaures Natron.

ν	μ	
32	81.8	} $\Delta = 19.4$
64	86.3	
128	91.1	
256	94.8	
512	98.5	
1024	101.2	

Bei $\nu = 32$ leitet äpfelsaures Natron etwas besser, bei $\nu = 1024$ dagegen um 8 pCt. schlechter, als isomalsäures; von einer Isomerie der beiden Verbindungen kann also nicht die Rede sein.

Nun ist nur die Möglichkeit übrig geblieben, dass die Isomalsäure der Citronensäure entweder isomer, oder dass sie mit ihr identisch ist. Darüber entscheidet das elektrische Leitvermögen der freien Säuren.

Isomalsäure.

ν	μ
96	85.5
192	113.3
384	148.7
768	190.5
1536	237.0
3072	285.6

Citronensäure.

ν	μ
96	84.8
192	113.3
384	148.7
768	190.1
1536	238.0
3072	286.9

Die Zahlenwerthe für beide Säuren sind innerhalb enger Grenzen gleich; die Unterschiede überschreiten nirgend ein Procent. Isomalsäure und Citronensäure sind daher identisch.

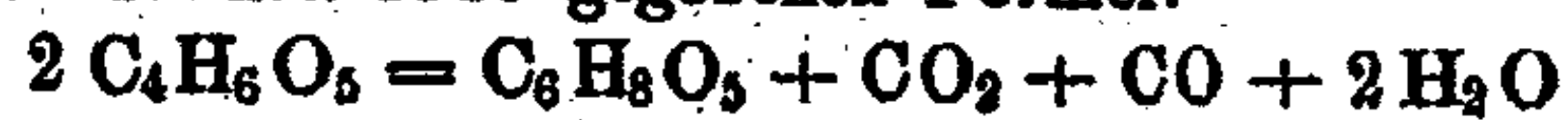
Ich habe bisher absichtlich die Beweisführung ausschliesslich auf die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit begründet, um an diesem Beispiel die Bedeutung dieses Hilfsmittels der Untersuchung auch an einer reinchemischen Frage zu zeigen. Es bleibt noch übrig, nachzuweisen, dass das Ergebniss mit den übrigen Angaben Kämmerer's nicht in unlösbarem Widerspruch steht.

Die Säure wurde als Silbersalz erhalten, das sich aus einem photographischen Silberbade absetzte, in welchem Milchzucker aufgelöst war

und das zum Silber citronensäure- und bernsteinsäurehaltiger Papiere benutzt wurde. Aus ähnlichen Silberlösungen erhielt Kämmerer durch Citronensäure ein Salz, das dem isomalsuren Silber »auffallend gleich«. Zwar hat ihm ein vergleichendes Studium beider Säuren jeden Zweifel bezüglich ihrer Verschiedenheit beseitigt, doch ist der einzige Unterschied, welchen ich in der Abhandlung angegeben finde, der Umstand, dass Isomalsäure die Fällung des Eisenoxyds durch Alkalien nicht verhindern soll. Indessen scheint hier ein Irrthum vorzuliegen; die Isomalsäure, welche mir vorliegt, verhindert ebenso wie Citronensäure die Fällung.

Man könnte daraus schliessen, dass das von mir untersuchte Präparat überhaupt nicht Kämmerer's Isomalsäure sei. Doch ist wohl auch diese Annahme abzuweisen. Denn die fragliche Substanz ist nur in den Händen dieses einen Forschers gewesen, und er hat, nachdem ihr zufälliges Vorkommen aufhörte, sie nicht wieder herstellen können. Somit kann ein mit »Isomalsäure« bezeichnetes Präparat nur von ihm selbst herrühren. Dazu kommt, dass die mir vorliegende Substanz in der That wasserfrei ist und die von Carius beschriebenen ¹⁾ augitähnlichen Formen deutlich erkennen lässt. Mit den »rhombischen Formen der Citronensäure« stimmen dieselben allerdings nicht überein, denn diese gehören der krystallwasserhaltigen Säure an; über die Krystallform der wasserfreien Citronensäure ist mir nichts bekannt.

Die procentische Zusammensetzung der Citronensäure ist von der der Aepfelsäure nicht sehr verschieden, so dass die Analyse in diesem Falle keine sichere Entscheidung gewährt. Die von Kämmerer beschriebenen Salze zeigen das Verhalten der citronsauren. Die Umsetzungen, insbesondere das Verhalten in der Hitze, lassen sich gleichfalls ungezwungen auf Citronensäure deuten. Die mit Phosphorpentachlorid erhaltene »Isosumarsäure« wird als Aconitsäure anzusprechen sein, die »Pyroisomalsäure« ist Citraconsäure. Charakteristisch ist, dass die »Isosumarsäure« ebensowenig wie das isomalsure Aethyl bei der Analyse stimmende Zahlen gegeben hat; von der Pyroisomalsäure wurde nur das Bleisalz analysirt. Für die Bildung der Pyrosäure nach der von Kämmerer gegebenen Formel:



dürften schwerlich Analogieen aufzufinden sein.

Es liegt somit auch kein chemischer Grund vor, welcher dem oben gezogenen Schluss entgegenstände und die Isomalsäure ist nebst ihren Abkömmlingen für immer aus der chemischen Litteratur zu streichen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 260, 1886.

Nachschrift. Um jeden Zweifel über die Identität der von mir untersuchten Substanz mit der Isomalsäure auszuschliessen, wandte ich mich unmittelbar an ihren Entdecker, der mir auf meine Bitte von dem geringen Vorrath, den er noch besass, eine genügende Menge zu überaenden die Güte hatte. Es ist leider ein schlechter Dank, der dem verehrten Collegen für sein Entgegenkommen zu Theil wird, denn die sofort vorgenommene Messung erwies die vollkommene Uebereinstimmung der neuen Probe mit der vorher untersuchten, ebenso wie mit der Citronensäure. Die nachstehenden Werthe der Leitfähigkeit weichen von den früher gefundenen um weniger als ein Procent ab.

Isomalsäure (Originalpräparat).

°	"
96	84.2
192	112.4
384	147.6
768	189.0
1536	235.3
3072	284.0

Somit scheint mir kein Anlass mehr vorhanden zu sein, an der Identität der Isomalsäure mit der Citronensäure noch Zweifel zu hegen.

Leipzig, im December 1888. Physik.-chem. Laboratorium.

658. W. Müller-Erbach: Das Krystallwasser des Alauns.

(Eingegangen am 31. December.)

In einer auszüglichen Mittheilung vom Juli d. J. hatte ich in diesen Berichten kurz die Resultate veröffentlicht, welche ich nach der Methode der Verdunstung über die Constitution des Krystallwassers verschiedener Alaune erhalten hatte. Für Kali- und Ammoniakalaun war angegeben, dass mit Gewissheit zwei Stufen der Verbindungsfestigkeit ihres Krystallwassers nachgewiesen wären, mit Wahrscheinlichkeit noch eine dritte. Natron- und Chromalaun zeigten ganz abweichend genau an der Grenze der ersten und zweiten Wasserhälfte eine Abnahme von sehr hoher zu minimaler Dampfspannung, so dass hier nach der gebräuchlicheren Formel der Alaune je sechs und sechs Wassermoleküle unterschieden werden mussten. Das Beobachtungsmaterial ist in der Zeitschr. für physik. Chem. II, 8, 539 vollständig mitgetheilt.

Die Herren H. Lescoeur und D. Mathurin haben nun später im Bull. soc. chim. 50, 33 eine ähnliche Untersuchung veröffentlicht,

die mir bis jetzt nur durch das Referat in No. 16 (26. November) dieser Berichte, S. 774, bekannt geworden ist. Sie haben den Dampfdruck von Kali-, Ammoniak- und Chromalaun statisch gemessen, kommen jedoch, wie vorher Hr. Lescoeur in analogen Fällen, der Hauptsache nach zu einem mit dem meinigen übereinstimmenden Ergebnisse, nur haben sie die beim Kali- und Ammoniakalaun während der Zersetzung des vierten Wassermoleküls von mir beobachtete geringe Abweichung nicht wahrgenommen, für Chromalaun ist das Resultat völlig dem meinigen gleich, Natronalaun haben sie nicht untersucht.

Trotz dieser Uebereinstimmung in dem Endresultate weichen die nach den beiden Methoden gefundenen Werthe für den Dampfdruck wenigstens beim Kalialaun ganz bedeutend von einander ab, und es wird dieses Salz deshalb zu einem besonders geeigneten Beispiele, um die Richtigkeit beider Messungswerthe zu prüfen. Nach meiner Beobachtung betrug die relative Spannung bis 0.07 bei 20.6°, nach der barometrischen Messung 0.265 bei 20°. Ich brachte nun 3.129 g des pulverisirten Kalialauns in einem kurzen Reagenzglase in eine gegen die Luft abgeschlossene Flasche, welche Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.6297 enthielt, so dass deren statisch gemessene Spannung nach Regnault 0.067 bei 16° und 0.064 bei 35° betragen musste. Die Flasche wurde einer Temperatur von 37—39° ausgesetzt, und der Alaun verlor dabei 13 mg in 15 Stunden, dann 3 1/2 mg bei 27—28° in 24 Stunden. Die darauf folgende Verdünnung der Schwefelsäure bis zum spec. Gewicht 1.607 und der Spannung 0.085 genügte aber, um den Alaun vor weiterem Gewichtsverlust zu schützen, obgleich derselbe zwei Tage lang bei 27 und 28° erhalten wurde. Die Grenze, bis zu welcher der Alaun anfängt Wasser aufzunehmen, scheint eine im Vergleiche mit anderen Salzen sehr weite zu sein, denn als ich in den folgenden sechs Tagen die Säure bis zur relativen Spannung 0.176 verdünnte, zeigte sich bei Temperaturen von 22—27° nicht die geringste Gewichtsveränderung, und erst als die umgebende Säure eine über 0.25 hinausgehende Spannung besass, konnte die erste Gewichtszunahme festgestellt werden.

Wenn man dieser Beobachtung gegenüber erwägt, dass bei dem gleichen Versuche mit einer nur wenig verdünnteren Schwefelsäure im Reagenzglase sofort eine Abnahme im Gewicht derselben durch den Uebertritt von Wasserdampf sich zu erkennen giebt, so ist es unmöglich anzunehmen, dass der Alaun bei 20° schon die Dissociationsspannung 0.25 besitzen könnte und dann noch bei 27°, wo seine Spannung bedeutend höher sein müsste, an Schwefelsäure von der Spannung 0.085 kein Wasser abgeben sollte. Durch die statische Messung wird demnach die eigentliche Dissociationsspannung, der Zersetzungs-

druck, nicht bestimmt. Sie scheint mir nur den Ueberdruck zu ergeben, der an Wasserdampf vorhanden sein muss, damit dasselbe von dem Salze gebunden wird. Die dazu nöthige geringe Menge an Wasser rührt wahrscheinlich von einem stets vorhandenen mechanisch eingeschlossenen Ueberschuss desselben her, welcher in der Barometeröhre allmählich frei wird. Die von mir beobachteten Spannungswerthe werden durch das Verhalten des Alauns innerhalb der von der Schwefelsäure bestimmten Atmosphäre bestätigt.

Meine im Vergleiche zur statischen sehr viel leichter ausführbare Methode ergibt je nach der Natur der Salze, wie ich demnächst an anderer Stelle näher ausführen werde, mehr oder weniger constante Spannungen, für einzelne so constant wie für verdunstende Flüssigkeiten. Man findet die Werthe um so genauer, je höher der Dampfdruck ist und als Beispiel für die Gleichmässigkeit der Diffusion sei nur erwähnt, dass zwei Kugelhöhen mit Wasser im Laufe von 7 Tagen bei gewöhnlicher Luftwärme folgende Verhältnisse der Gewichtsverluste zeigten 1 : 3.20 — 3.21 — 3.20 — 3.19, ebenso zwei Röhren mit dem leichter flüchtigen Schwefelkohlenstoff in 11 Tagen 1 : 1.0223 — 1.0211 — 1.0218 — 1.0222 und 1.0217. Das Verhältniss der Verdunstungsmengen ist aber bei meinen Messungen allein maassgebend und die Constitution des gebundenen Wassers kann deshalb durch dieselben mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden.

654. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole.

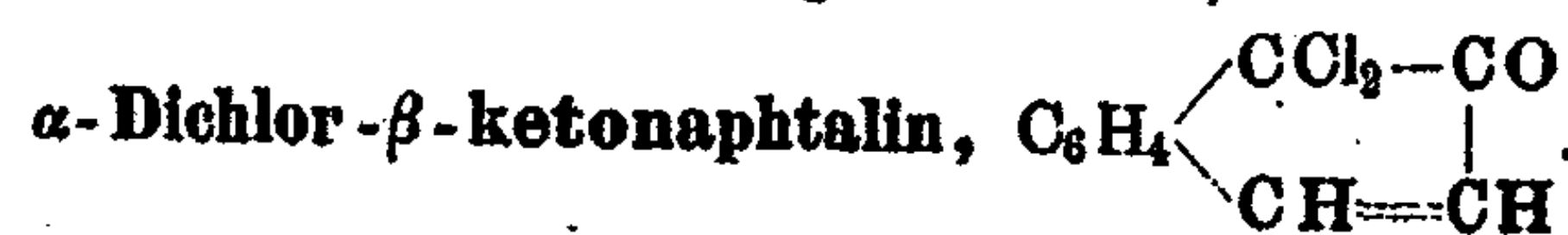
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. December.)

Einwirkung von Chlor auf β -Naphthol von Th. Zincke und O. Kegel.

(Fortsetzung von S. 3390.)



(β -Naphtochinonchlorid.)

Diese Verbindung bildet sich, wenn man auf Monochlor- β -naphthol¹⁾ in Eisessig- oder Chloroformlösung die berechnete Menge von Chlor einwirken lässt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt sie in Form eines dicken gelben Syrups zurück und

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3384.

kann durch Lösen in Aether, Trocknen mit Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers im Vacuum weiter gereinigt werden. Zum Erstarren haben wir das Chlorid nicht bringen können, es ist jetzt nach fast halbjährigem Aufbewahren noch flüssig und war eine vollständige Reinigung, da beim Destilliren im luftleeren Raum rasch Zersetzung eintritt, nicht möglich. Die Analysen haben stets ein Plus an Chlor ergeben (2—2.5 pCt.), doch dürfte über die Natur der entstandenen Verbindung kein Zweifel aufkommen können.

Auch aus β -Naphthol kann man dieses Chlorid erhalten, man verfährt in derselben Weise und lässt nur eine entsprechend grössere Quantität von Chlor einwirken.

Als Chlorid des β -Naphtochinons charakterisirt sich das flüssige Product hauptsächlich durch sein Verhalten gegen Anilin; in alkoholischer Lösung giebt es Oxynaphtochinonanilid (Anilido-

β -naphtochinon), C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CO-C.OH \\ | \\ C=CH \\ \ddot{N}C_6H_5 \end{array} \right.$, in essigsaurer Lösung da-

gegen das Anilidonaphtochinonanilid, C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CO-C.NHC_6H_5 \\ | \\ C=CH \\ \ddot{N}C_6H_5 \end{array} \right.$;

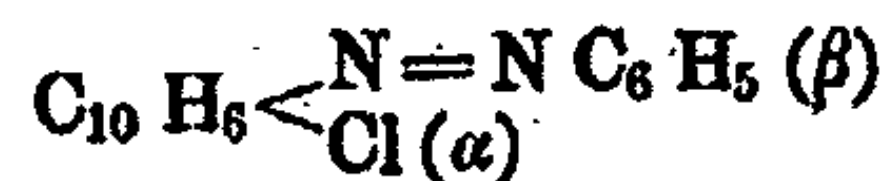
beide Verbindungen sind so charakteristisch, dass sie mit grösster Leichtigkeit erkannt werden können.

In eigenartiger Weise wirkt Phenylhydrazin auf das Chlorid ein; es entsteht nicht, wie man wohl erwarten könnte, das sogenannte Benzolazo- β -naphthol, $C_{10}H_6$ $\left\{ \begin{array}{l} N=NHC_6H_5 \text{ } \alpha \\ O \text{ } (\beta) \end{array} \right.$, sondern eine nur wenig gefärbte chlorhaltige Verbindung, welche der Formel: $C_{10}H_6ClN_2C_6H_5$ entspricht, also nach der Gleichung:



entstanden sein muss.

Die Constitution derselben kann durch die Formel



ausgedrückt werden und würde die Einwirkung des Phenylhydrazins auf das Ketchlorid zunächst ebenso verlaufen wie die auf β -Naphtochinon, also unter Bildung der Verbindung $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{l} Cl_2 \\ N-NHC_6H_5 \end{array} \right.$, welche dann ihrerseits ein Molekül Salzsäure verliert und dadurch in eine gechlorte Azoverbindung übergeht. Diese dieselbe verhältnissmässig wenig gefärbt ist, erscheint allerdings auffällig.

Beim Behandeln dieser Verbindung mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung tritt keine Spaltung und Bildung von Chloramidonaphtalin ein, es bildet sich vielmehr eine chlorfreie, basische Verbindung, so dass hier wohl eine Reaction verläuft ähnlich derjenigen, welche vom Azobenzol zum Benzidin führt.

Das β -Benzolazo- α -chlornaphtalin, $C_{10}H_7 \begin{matrix} Cl \\ \diagup \\ N=N \\ \diagdown \end{matrix} C_6H_5$, wie wir diese Verbindung nennen wollen, wird am besten in folgender Weise dargestellt. Man löst β -Naphtol in der zehnfachen Menge Eisessig, leitet die zur Umwandlung in Ketochlorid nöthige Menge Chlor ein und setzt dann unter sorgfältiger Kühlung eine Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure in genügender Menge hinzu. Auf Zusatz von Wasser fällt die Azoverbindung aus, durch Umkrystallisiren, anfangs aus Alkohol, später aus Benzin wird sie gereinigt.

Feine röthliche oder schwach orangefarbene Nadeln, in Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 115° .

- I. 0.2168 g gaben 0.5745 g Kohlensäure und 0.0827 g Wasser.
- II. 0.1985 g gaben 0.5257 g Kohlensäure und 0.0761 g Wasser.
- III. 0.2603 g gaben 22.8 cem Stickstoff bei 11° und 753 mm Druck.
- IV. 0.3258 g gaben 29.1 cem Stickstoff bei 11.5° und 748.5 mm Druck.
- V. 0.1858 g gaben 0.0717 g Chlorsilber.

Berechnet für $C_{10}H_7ClN_2C_6H_5$	Gefunden					pCt.
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C 72.05	72.27	72.23	—	—	—	
H 4.12	4.24	4.26	—	—	—	»
N 10.50	—	—	10.34	10.46	—	»
Cl 13.32	—	—	—	—	13.01	»

Mit Hydroxylamin reagirt das Dichlor- β -ketonaphtalin ebenfalls; die entstehenden Producte sind braune Körper.

Trichlor- β -ketonaphtaline.

Wie in den einleitenden Bemerkungen bereits ausgeführt worden ist, haben wir die beiden theoretisch möglichen Trichlor- β -ketonaphtaline darstellen können.

Beide sind aus dem Tetrachlorketohydronaphtalin erhalten worden; die β -Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} COCl_2-CO \\ | \\ CH=CCl \end{matrix}$ durch Abspaltung von Salzsäure, die α -Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} CCl_2-CO \\ | \\ OCl=CH \end{matrix}$ durch Reduction desselben zu α -Dichlor- β -naphtol und nachheriges Chloriren.



(β -Chlor- β -naphthochinonchlorid).

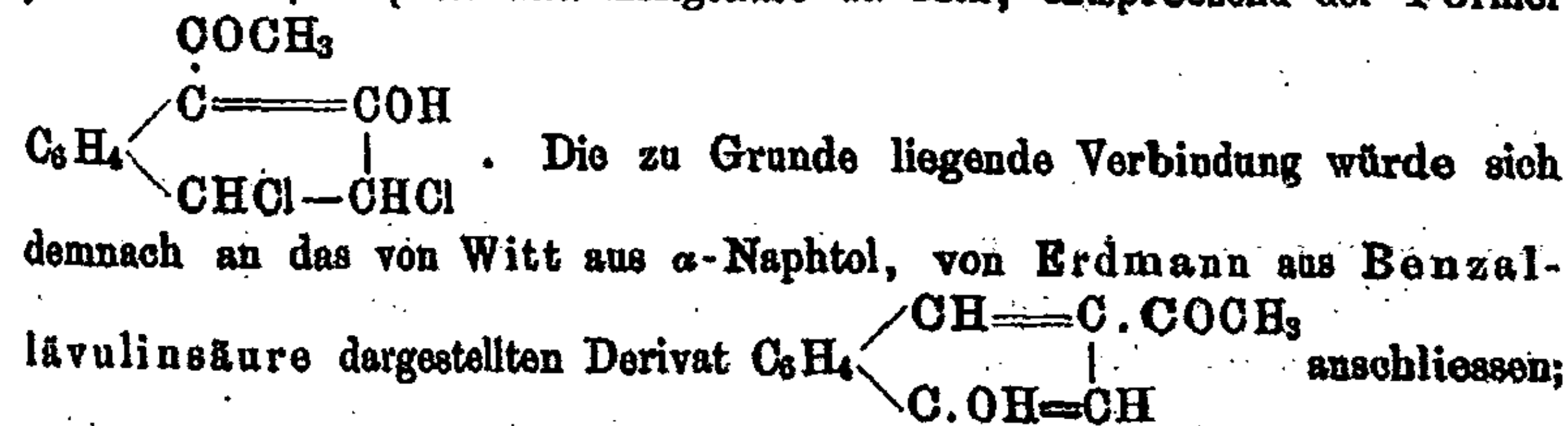
Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nicht nöthig, das Tetrachlorketohydronaphthalin, aus welchem sie durch Abspaltung von Salzsäure entsteht, in reinem Zustand darzustellen. Man verfährt am besten in folgender Weise: In eine 10—12procentige Lösung von β -Naphthol wird so lange unter guter Kühlung Chlor eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, dann giesst man in etwa das gleiche Volum Alkohol und lässt stehen. Die Abspaltung von Salzsäure tritt rasch ein, der grösste Theil des Trichlorketons scheidet sich beim Stehen ab, den Rest gewinnt man durch Verdunstenlassen der Lösung. Zur Reinigung krystallisirt man am besten aus heissem Alkohol um.

In den Mutterlängen könnte man die isomere α -Verbindung vermuthen, doch ist es uns bei keiner Darstellung gelungen, auch nur Spuren derselben nachzuweisen ¹⁾.

Das Trichlor- β -ketonaphthalin krystallisirt aus heissem Alkohol oder heisser Essigsäure in dicken, gelblichen Nadeln, welche bei 95—96° schmelzen; am Licht nehmen dieselben bald eine etwas dunklere Farbe an; sehr leicht entstehen übersättigte Lösungen.

Aus der ätherischen Lösung erhält man die Verbindung in grossen säulenförmigen Krystallen, welche dem monoklinen System angehören,

¹⁾ Bei einem Versuche liess sich eine kleine Menge einer bei 97—98° schmelzenden Substanz isoliren, welche aus Benzol in Blättchen, aus Aether in Tafeln krystallisirte. Dieselbe ist aber kein Trichlorketon, sondern scheint der Analyse und dem Verhalten nach ein gechlortes Condensationsproduct aus β -Naphthol und Essigsäure zu sein, entsprechend der Formel



die Bedingungen unter denen sie sich bildet, haben wir nicht ermitteln können, sie muss aber wohl aus unverändertem β -Naphthol und Eisessig unter dem Einfluss von Salzsäure entstanden sein; dass dann weiter ein Chloradditionsproduct entsteht und die Hydroxylgruppe intact bleibt, ist im Hinblick auf das Verhalten des β -Naphthols nicht schwer zu verstehen. Die Analyse ergab: 56.13 pCt. C, 3.94 pCt. H, 27.47 pCt. Cl, während sich für obige Formel: 56.03 pCt. C, 3.89 pCt. H und 27.68 pCt. Cl berechnen.

aber sehr häufig, namentlich wenn sie aus unreinen Lösungen anschiessen, einen ganz ausgeprägt rhombischen Habitus zeigen; bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether verschwindet derselbe ganz.

I. 0.2694 g gaben 0.4809 g Kohlensäure und 0.0473 g Wasser.

II. 0.1096 g gaben 0.1898 g Chlorsilber.

III. 0.1379 g der rhombischen Krystalle gaben 0.2388 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_5OCl_3$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 48.48	48.68	—	— pCt.
H 2.02	1.95	—	— »
Cl 43.03	—	42.84	42.84 »

Im feingeriebenen Zustande geht das β -Trichlor- β -keto-naphtalin beim Uebergiessen mit verdünntem Alkali langsam in Lösung; neben braunen harzigen Verbindungen entsteht hierbei das

gewöhnliche Chloroxynaphtochinon, $C_6H_4 \begin{cases} CO-COH \\ CO-CCl \end{cases}$, dessen

Bildung leicht verständlich ist; es walten hier dieselben Verhältnisse ob, welche bei der Umsetzung der isomeren Verbindung aus α -Naphtol in Betracht kommen; zunächst muss ein β -Derivat,

$C_6H_4 \begin{cases} CO-CO \\ C(OH)-CCl \end{cases}$, entstehen, welches sich aber sofort in die

α -Verbindung umlagert. Das entstandene Chloroxynaphtochinon würde durch seine Eigenschaften, dem bei 215° liegenden Schmelzpunkt, sowie durch das charakteristische Anilinsalz¹⁾, welches bei $179-180^\circ$ schmolz, identificirt.

Aehnlich, aber bedeutend langsamer wirkt eine Lösung von kohlensaurem Natron auf das Trichlorketon ein, ein grosser Theil desselben bleibt unverändert, nimmt aber eine schmutzige Farbe an.

Beim Erhitzen mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure tritt keine glatte Umsetzung ein, wie bei dem α -Naphtolderivat; es bilden sich harzige Körper, etwas Chloroxynaphtochinon und eine in weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche ein Dichlor- β -naphtol zu sein scheint.

Zinnchlorür und schwefligsaures Salz reduciren sehr glatt, es entsteht das schon von uns beschriebene α - β -Dichlor- β -naphtol²⁾ auch Phenylhydrazin wirkt in alkoholischer Lösung reducirend ein, die Reaction ist aber keine glatte.

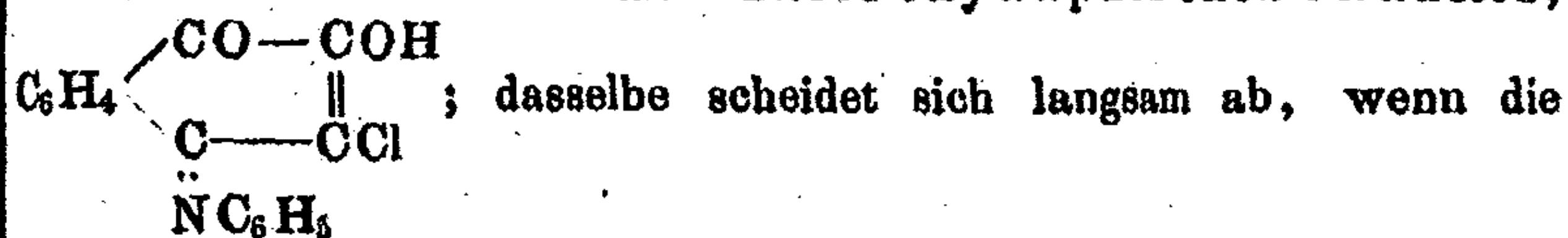
Mit Hydroxylamin haben wir bis jetzt nur harzige oder schmierige Producte erhalten können; mit *o*-Toluyldiamin entstehen krystallisirbare Verbindungen, welche aber nicht weiter untersucht worden sind.

¹⁾ Zincke und Gerland, diese Berichte XX, 3223.

²⁾ Ebend. XXI, 3885.

Verhalten gegen Anilin.

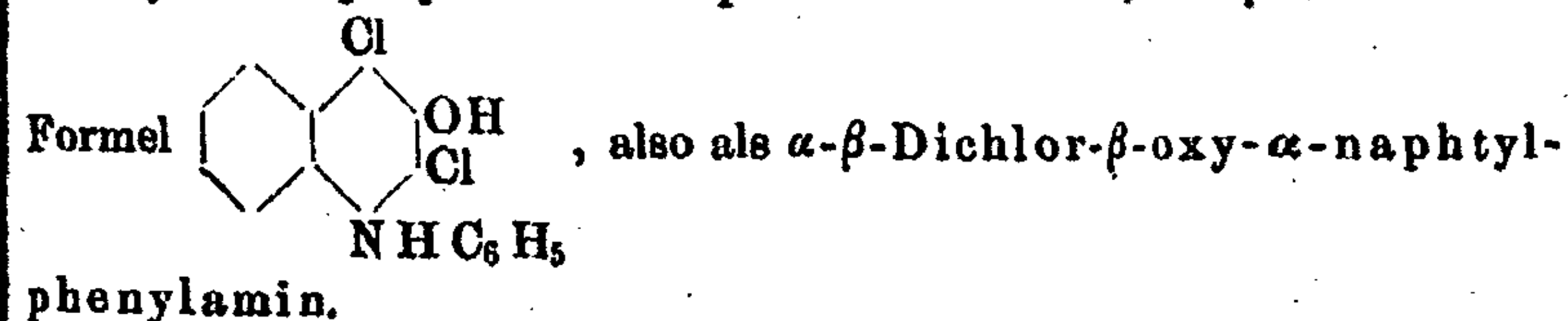
Mit Anilin liefert das β -Trichlorketon, wie bereits bei der Zusammenstellung der wichtigeren Beziehungen hervorgehoben wurde, das schon mehrfach erwähnte Chloroxynaphtochinonanilid,



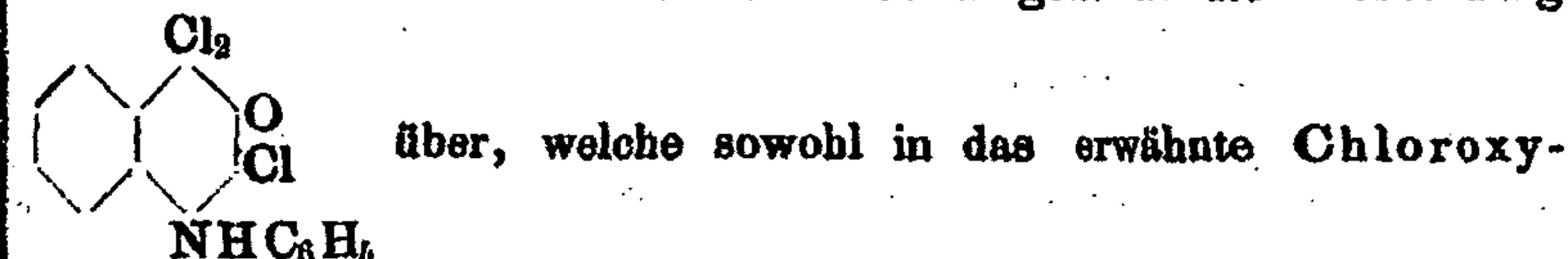
heisse essigsäure oder alkoholische Lösung des Ketoderivats mit Anilin versetzt wird. Durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure gereinigt, schmilzt es bei 253° ; eine Chlorbestimmung ergab 12.88 pCt., während sich 13.27 pCt. berechnen.

Bei dieser Reaction verhält sich das Trichlorketon wie das Chlorid des β -Chlor- β -naphtochinons, doch ist jenes Anilid nicht das einzige Product derselben, es entsteht unter Umständen nur in verhältnissmässig geringer Menge, namentlich dann, wenn man das Anilin auf eine kalte alkoholische Lösung des Trichlorketons einwirken lässt.

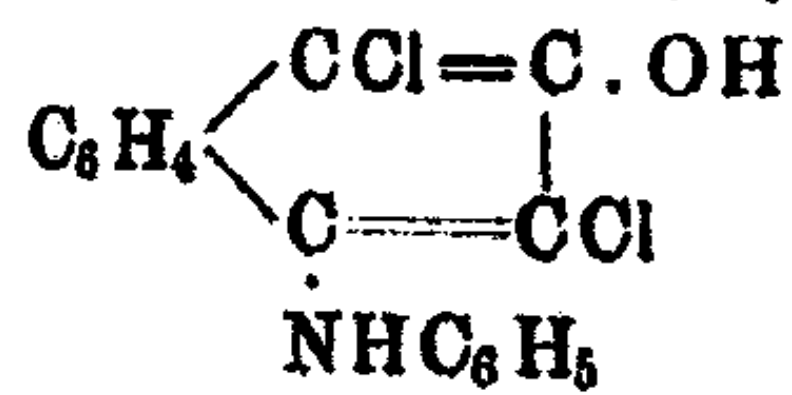
Das Hauptproduct der Einwirkung ist jetzt ein farbloser Körper, welcher der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NOCl}_2$ entspricht, derselbe löst sich in Alkali und giebt eine Acetylverbindung, enthält also augenscheinlich eine Hydroxylgruppe. Wir glauben ihn als ein Chloroxyderivat des Phenyl- α -naphtylamins ansprechen zu dürfen, entsprechend der



Die Bildung einer derartigen Verbindung ist nicht schwer zu erklären; ähnlich wie beim β -Naphtochinon wirkt das Anilin auf den in der α -Stellung befindlichen Wasserstoff ein, es werden 2 Atome Wasserstoff frei und das Trichlorketon geht in die Verbindung



anilid als auch in das Phenylaminderivat übergehen kann; im ersteren Fall werden die beiden Chloratome durch Sauerstoff ersetzt, und dann tritt Umlagerung des nicht beständigen Anilidochlor- β -naphtochinons in das Chloroxynaphtochinonanilid ein; im zweiten Fall wirkt der frei werdende Wasserstoff reducirend ein und die Gruppe $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO}$ geht in $\text{CCl} : \text{C} \cdot \text{OH}$ über.

α - β -Dichlor- β -oxy- α -naphtylphenylamin,

Zur Darstellung desselben löst man das β -Trichlorketon in warmem Alkohol und fügt etwa das Doppelte an Anilin zu, wobei zweckmässig abgekühlt wird. Die Flüssigkeit färbt sich rasch dunkelviolett und scheidet beim Stehen Chloroxynaphtochinonanilid ab; nach 1—2 Tagen filtrirt man und fällt die noch immer intensiv gefärbte Flüssigkeit mit Wasser unter Zusatz der nöthigen Menge von Salzsäure, der flockige Niederschlag wird getrocknet und wiederholt aus Chloroform umkrystallisirt, welches die farbigen Beimengungen in Lösung erhält.

Die Verbindung krystallisirt aus heissem Chloroform in farblosen, durchsichtigen, harten, dicken Krystallen, aus Eisessig, in welchem sie in der Hitze leicht löslich ist, in feinen glänzenden Nadeln, aus Aetherbenzin in grossen Prismen; der Schmelzpunkt liegt bei 162°. In Alkali löst sie sich ohne Veränderung auf; mit Essigsäureanhydrid erhitzt entsteht eine Acetylverbindung.

- I. 0.2442 g gaben 0.5651 g Kohlensäure und 0.0821 g Wasser.
 II. 0.1869 g gaben 0.1754 g Chlorsilber,
 III. 0.3782 g gaben 14 ccm Stickstoff bei 110 und 756 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{OHNHC}_6\text{H}_5$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	63.16	63.11	—	— pCt.
H	3.62	3.74	—	— „
Cl	23.35	—	23.21	— „
N	4.60	—	—	4.39 „

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in kleinen farblosen Prismen, welche bei 164° schmelzen.

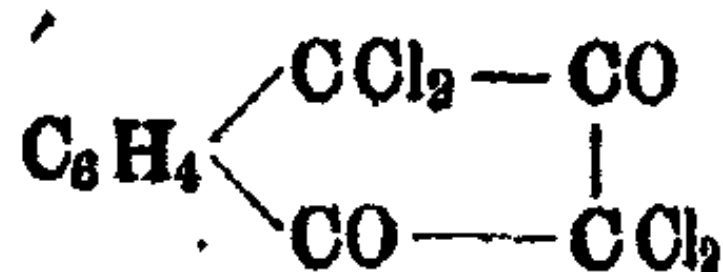
- I. 0.2419 g gaben 0.5569 g Kohlensäure und 0.0891 g Wasser.
 II. 0.1492 g gaben 0.1200 g Chlorsilber.

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NCl}_2\text{OC}_2\text{H}_3\text{O}$	Gefunden	
		I.	II.
C	62.42	62.78	— pCt.
H	3.76	4.09	— „
Cl	20.52	—	19.90 „

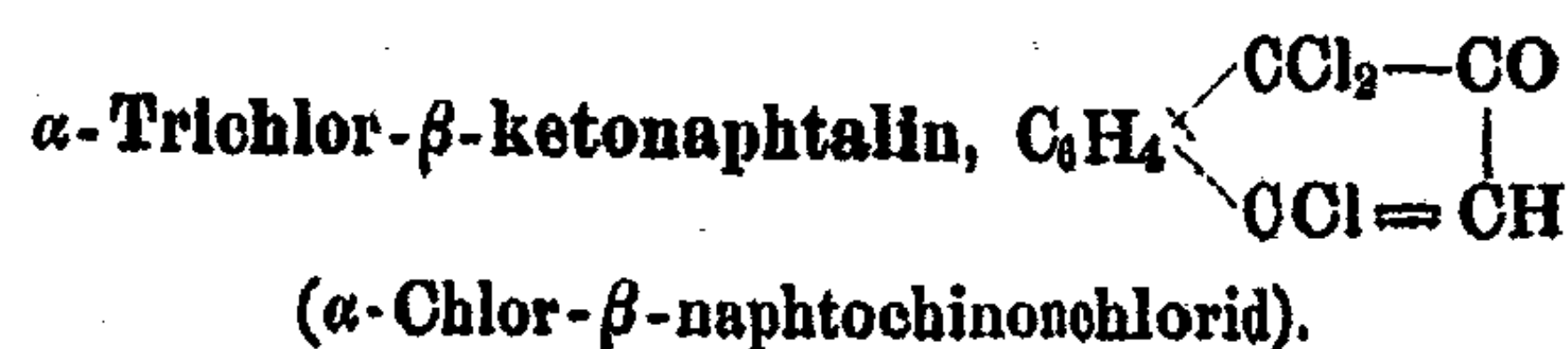
Das beschriebene Naphtylphenylaminderivat¹⁾ verdient in-

¹⁾ Bei einer Darstellung wurde neben dieser Verbindung noch eine zweite erhalten, welche aus Benzol in kleinen weissen Blättchen krystallisirt und bei 223° schmolz; sie ist ziemlich schwer löslich und lässt sich von der oben beschriebenen mit Hilfe von Aether trennen. Der Analyse zufolge ist

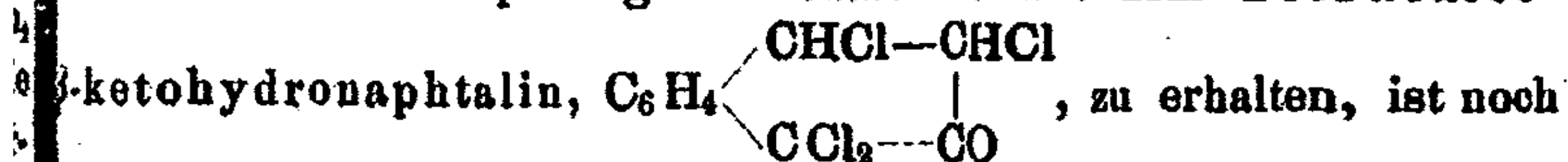
Wenn ein grösseres Interesse, als man von demselben durch Einwirkung von Chlor wahrscheinlich zu der Verbindung:



erhalten wird.



Diese Verbindung hat bis jetzt nur aus dem $\alpha\alpha$ -Dichlor- β -naphtol durch Einwirkung von Chlor dargestellt werden können, sie direct durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Tetrachlor-



nicht gelungen, was im Hinblick darauf, dass jenes Tetrachlorid bei der Reduction in der Kälte stets neben dem $\alpha\beta$ -Dichlornaphtol die isomere $\alpha\alpha$ -Verbindung liefert, einigermaassen auffällig erscheint. Bei wiederholten Darstellungen des β -Trichlor- β -ketonaphtalins aus dem Tetrachlorhydroketon haben wir die Mutterlauge ganz aufgearbeitet, ohne das zweite Trichlorketon auffinden zu können; in grösseren Mengen bildet es sich also auf keinen Fall (vergl. die Anmerkung bei β -Trichlorketon).

Um es darzustellen, vertheilt man das erwähnte $\alpha\alpha$ -Dichlor- β -naphtol in der zehnfachen Menge Eisessig und leitet die berechnete Menge von Chlor ein.

Beim Verdunsten der Lösung bleibt das α -Trichlorketon in harten fast farblosen Krystallen zurück und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin, woraus es in dicken weissen Nadeln anschießt, gereinigt.

In heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether leicht löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 86—87°. Aus einer Mischung von Aether und Benzin krystallisirt es in sehr gut ausgebildeten, klaren, rhombischen Krystallen; im Gegensatz zu der isomeren Verbindung, welche sich durch die fast schwefelgelbe Farbe auszeichnet, ist dieses Keton kaum gefärbt und verändert sich auch beim Aufbewahren nicht.

Es wird durch Ersatz des einen Chloratoms durch NHC_6H_5 entstanden und könnte als Chloroxydiphenylnaphtylendiamin bezeichnet werden. (Gefunden: 73.84 C, 5.02 H, 7.81 N, 9.47 Cl; Berechnet: 73.28 C, 4.71 H, 7.76 N, 9.85 Cl.)

Vom Dichlor- oder Trichlor- β -naphtol ausgehend, hat keine dieser Verbindungen erhalten werden können.

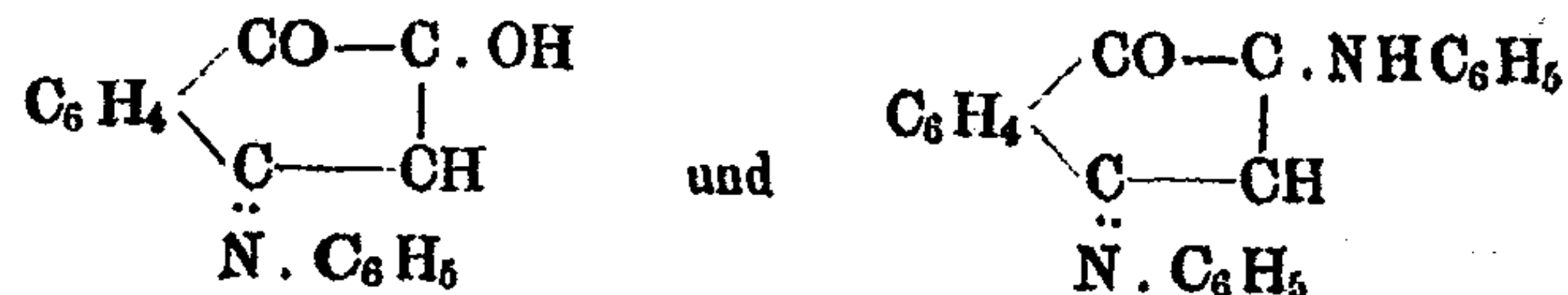
- I. 0.2751 g lieferten 0.4905 g Kohlensäure und 0.0560 g Wasser.
 II. 0.1304 g lieferten 0.2256 g Chlorsilber.

	Ber. für C ₁₀ H ₅ Cl ₃ O	Gefunden	
		I.	II.
C	48.48	48.63	— pCt.
H	2.02	2.30	— »
Cl	43.03	—	42.80 »

Beim Behandeln mit Alkali tritt sämtliches Chlor aus und man erhält das gewöhnliche Oxynaphtochinon, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CO}-\text{C} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CO}-\text{CH} \end{matrix}$

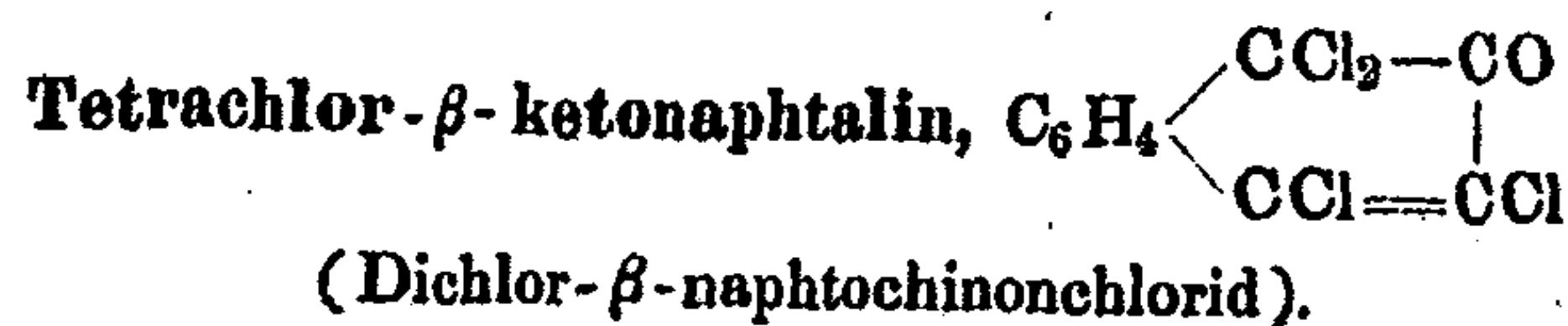
welches durch Schmelzpunkt und durch Ueberführen in Anilidonaphtochinon leicht als solches erkannt werden konnte.

Mit Anilin liefert das α -Trichlorketon in alkoholischer Lösung Oxynaphtochinonanilid (β -Naphtochinonanilid) in essigsaurer Lösung dagegen Anilidonaphtochinonanilid:



Diese Umsetzungen verlaufen glatt und bedürfen keiner weiteren Erläuterung; mit der gegebenen Formel stehen sie durchaus im Einklang.

Beim Behandeln des Trichlorketons mit Zinnchlorür bildet sich das α -Dichlor- β -naphtol zurück; mit Hydroxylamin entsteht ein Oxim; von Chlor wird es in essigsaurer Lösung nicht in das α -Pentachlorderivat übergeführt, es entsteht eine anscheinend einheitliche Verbindung, welche aus gleichen Molekülen des Tetrachlor- und des Hexachlorketons zusammengesetzt sein dürfte. (Vergl. bei Pentachlorketohydronaphtalin.)



Zur Darstellung dieses Ketons, welches im Gegensatz zu den in der α -Reihe gemachten Beobachtungen nur in einer Form erhalten wurde, vertheilt man Trichlor- β -naphtol¹⁾ in etwa der zehnfachen Menge Eisessig und leitet Chlor ein, bis alles in Lösung gegangen und die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht; ein kleiner Ueberschuss dieses letzteren schadet nicht. Beim Stehen der chlorhaltigen Flüssigkeit

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3390.

scheidet sich ein Theil des Tetrachlorketons in farblosen durchsichtigen Tafeln oder weissen Blättchen aus, den Rest gewinnt man durch Verdunstenlassen.

Von der Flüssigkeit befreit, nehmen die Krystalle rasch eine gelbliche Farbe an und behalten dieselbe auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig bei; man erhält die Verbindung auf diese Weise in Form gelblicher Krystallblättchen, welche bei 96—97° schmelzen; gut ausgebildete Krystalle sind bis jetzt nicht beobachtet worden.

- I. 0.2163 g gaben 0.3896 g Kohlensäure und 0.0287 g Wasser.
 II. 0.2619 g gaben 0.4097 g Kohlensäure und 0.0373 g Wasser.
 III. 0.1535 g gaben 0.3118 g Chlorsilber.
 IV. 0.1459 g gaben 0.2957 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_4Cl_4O$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	42.55	42.82	42.66	—	—	pCl.
H	1.42	1.47	1.58	—	—	»
Cl	50.34	—	—	49.79	50.14	»

II. und IV. sind mit nochmals umkrystallisirter Substanz ausgeführt worden.

In seinem Verhalten gleicht das beschriebene β -Ketonchlorid der isomeren α -Verbindung: $C_6H_4 \begin{cases} CO-CCl_2 \\ CCl=CCl \end{cases}$, nur dass diese letztere auch wie ein α -Naphtochinonchlorid, $C_6H_4 \begin{cases} CO-CCl \\ CCl_2-CCl \end{cases}$ reagiren kann; ein derartiges Verhalten fehlt hier durchaus.

Concentrirtes Alkali löst das Tetrachlor- β -ketonaphtalin farblos auf, die Lösung enthält Dichloroxyindencarbonsäure, welche in reinem Zustande dargestellt und durch ihr Verhalten beim Erhitzen mit Wasser, sowie durch die Ueberführung in Dichlor-

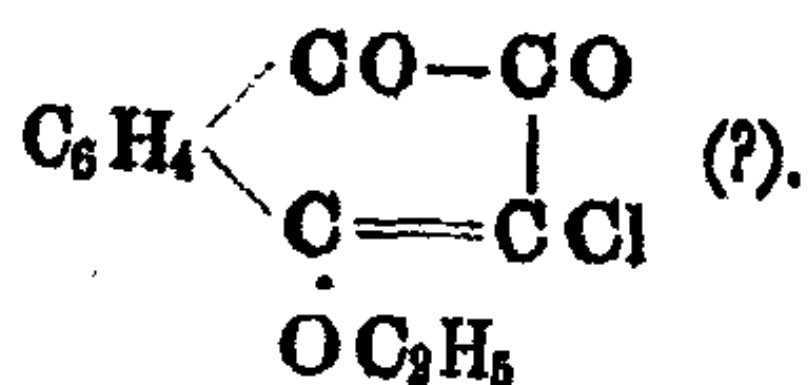
ketoinden, $C_6H_4 \begin{cases} CO \\ CCl \end{cases} CCl$, identificirt wurde. Die Reindarstellung erschien nöthig, weil die Einwirkung von Alkali auch zu einer Tri-

chlorindencarbonsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CCl-COOH \\ CCl \\ CCl \end{cases}$, führen konnte,

welche bei der Oxydation ebenfalls jenes Keton liefern musste; die Reaction erfolgt demnach wohl so, dass als Zwischenproduct die nicht

beständige Säure $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ C-COOH \\ CCl=CClH \end{cases}$ auftritt.

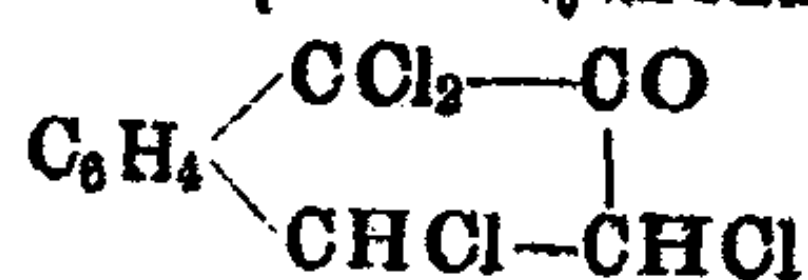
Bei Anwendung von alkoholischem Kali entsteht dagegen die in unserer ersten Abhandlung¹⁾ erwähnte Aethoxyverbindung:



Kohlensaures Natron wirkt auf das β -Tetrachlorketon nur langsam ein, dasselbe färbt sich roth und enthält dann Dichlor- β -naphtochinon beigemengt.

Mit Anilin reagirt das Tetrachlorketon, wie vorausszusehen war, sehr leicht; es entsteht das bei 253° schmelzende Chloroxy-naphtochinonanilid; beim Erhitzen mit verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure tritt keine Bildung von Dichlor- β -naphtochinon ein. Mit Hydroxylamin konnte kein Oxim erhalten werden.

Tetrachlor- β -ketohydronaphtalin,



Von sämmtlichen hier beschriebenen Ketderivaten des β -Naphthols ist diese Verbindung am leichtesten zu erhalten; sie bildet sich stets, wenn β -Naphthol in eisessigsaurer Lösung mit überschüssigem Chlor behandelt wird. Trägt man für gute Kühlung Sorge, so kann man mit einer concentrirten Lösung (1:5) arbeiten; es scheidet sich dann ein Theil des entstandenen Tetrahydrochlorids beim Stehen der chlorhaltigen Flüssigkeit ab, der Rest wird durch Wasser gefällt. Bei Anwendung verdünnterer Lösung (1:8 oder 1:10) findet keine Abscheidung statt, man fällt dann direct nach dem Einleiten mit Wasser aus. Längeres Stehen der Essigsäurelösung ist zu vermeiden, da unter Umständen Abspaltung von Salzsäure eintreten kann, welche die Bildung von Trichlorketon oder, falls noch freies Chlor vorhanden ist, die von Pentachlorketohydronaphtalin veranlassen kann. Zu beachten ist ferner, dass die Chlorirung in einer Operation zu Ende geführt wird²⁾.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1042. Bei der Bildung dieser Verbindung scheint als Zwischenproduct Dichlor- β -naphtochinon aufzutreten, wenigstens lässt sich dieses in die sogenannte Aethoxyverbindung überführen.

²⁾ Als zufällig eine nicht ausreichend chlorirte Lösung über Nacht stehen blieb, schieden sich, als von neuem Chlor eingeleitet wurde, feine schwach gelblich gefärbte Nadeln ab, welche in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, aus viel Essigsäure sich umkrystallisiren liessen. Die Verbindung bildete dicke gelbliche Nadeln von 198° Schmelzpunkt, sie zeichnet sich durch

Auf die angegebene Weise erhält man das Tetrachlorhydroketon in Form eines Hydrates mit einem Molekül Wasser; dasselbe bildet weisse glänzende Blättchen, welche bei 90—91° schmelzen.

- I. 0.1701 g lieferten 0.2437 g Kohlensäure und 0.0416 g Wasser.
 II. 0.2262 g lieferten 0.3228 g Kohlensäure und 0.559 g Wasser.
 III. 0.2263 g lieferten 0.4888 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_4O, H_2O$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	39.73	39.07	38.92	— pCt.
H	2.65	2.72	2.74	— „
Cl	47.02	—	—	47.47 „

Die Analysen, welche mit Material von verschiedenen Darstellungen ausgeführt worden sind, zeigen auf das Bestimmteste, dass Wasser vorhanden ist; eine directe Wasserbestimmung ergab aber keine ausreichenden Resultate, da etwas Zersetzung eintrat.

In wasserfreiem Zustand, entsprechend der Formel $C_{10}H_5Cl_4O$ erhält man das Tetrahydrochlorid leicht durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Benzin. Es scheidet sich dann in weissen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 102—103° oder auch in starken weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 101—102° aus. Mitunter krystallisirt es aus heissem Benzin in wasserhellen, monoklinen, prismatischen Krystallen, während aus einer Lösung in Aetherbenzin dicke farblose, durchsichtige Tafeln erhalten werden, welche ebenfalls dem monoklinen System angehören.

- I. 0.1779 g der bei 102—103° schmelzenden Blättchen gaben 0.2748 g Kohlensäure und 0.0328 g Wasser.
 II. 0.1882 g derselben Substanz gaben 0.2779 g Chlorsilber.
 III. 0.1668 g prismatische Krystalle gaben 0.3358 g Chlorsilber.
 IV. 0.1524 g der Tafeln gaben 0.3074 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_4O$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	42.25	42.13	—	—	— pCt.
H	2.11	2.05	—	—	— „
Cl	50.00	—	49.74	49.80	49.89 „

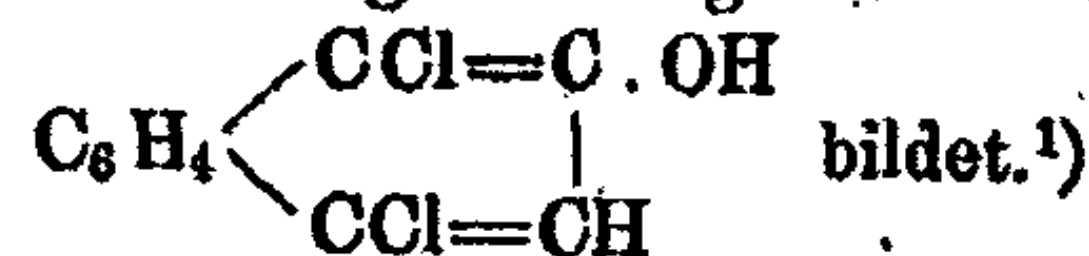
In Alkohol löst sich das Tetrachlorketohydronaphtalin in der Kälte zunächst ohne Veränderung, beim Stehen der Lösung, viel rascher beim Erwärmen findet Abspaltung von Salzsäure und Bildung von β -Trichlor- β -ketonaphtalin statt; ganz ähnlich verhält es sich Essigsäure gegenüber. Auch beim Umkrystallisiren aus Benzin kann Abspaltung von Salzsäure eintreten, namentlich dann, wenn das

grosse Beständigkeit aus; die Analyse führte zu der einfachen Formel: $C_{10}H_5Cl_2O$ (gefunden: 56.38 C, 2.71 H, 33.42 Cl; berechnet: 56.34 C, 2.82 H, 33.33 Cl). Wahrscheinlich handelt es sich um eine Verbindung: $(C_{10}H_5Cl_2O)_n$.

Rohproduct vor dem Lösen nicht sorgfältig getrocknet wurde. Bei diesen Zersetzungen sollte man eigentlich, da sich auch zwei isomere Dichlor- β -naphthole erhalten lassen, die Bildung der beiden Trichlor- β -ketonaphthaline erwarten, doch ist uns der Nachweis der α -Verbindung, wie schon erwähnt wurde, nicht gelungen.

Zinnchlorür und schwefligsaures Salz wirken reducierend ein; es entsteht Dichlor- β -naphthol und zwar in der Wärme fast ausschließlich die $\alpha\beta$ -Verbindung C_8H_4 $\begin{matrix} \text{CCl}=\text{C} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CCl} \end{matrix}$, während bei der

Reduction in der Kälte sich gleichzeitig das $\alpha\alpha$ -Derivat



Mit einer Lösung von Natriumcarbonat zusammengerieben geht das Tetrachlorhydroderivat ziemlich glatt in Monochlor- β -

Naphtochinon, C_8H_4 $\begin{matrix} \text{CO}-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}=\text{CCl} \end{matrix}$ über; dasselbe schmolz durch Um-

krystallisiren aus Chloroform gereinigt bei 172° und ergab bei der Analyse 18.71 pCt. Chlor, während sich 18.44 pCt. berechnen.

Die hier eintretenden beiden Reactionen — Abspaltung von Salzsäure und Austausch von 2 Atome Chlor gegen Sauerstoff — müssen gleichzeitig verlaufen; wenigstens kann nicht zunächst Austritt von Salzsäure erfolgen, da sonst Trichlorketonaphthalin hätte gebildet werden müssen, welches mit Sodalösung kein Chlor- β -Naphtochinon giebt. Mässig concentrirte Natronlauge löst das Tetrachlorhydroketon auf, als Hauptproduct entsteht das bei 215° schmelzende Chloroxynaphtochinon.

Gegen Anilin verhält sich das Tetrahydrochlorid in ganz ähnlicher Weise wie das β -Trichlorketon, d. h. es entsteht neben dem

Chloroxynaphtochinonanilid, C_8H_4 $\begin{matrix} \text{CO}-\text{COH} \\ || \\ \text{C}-\text{CCl} \end{matrix}$, (Schmelzpunkt $N C_6H_5$

253°), die farblose, oben bei dem Trichlorketon beschriebene Anilinverbindung. Natürlich findet hier Abspaltung von Salzsäure statt und das entstandene Trichlorketon reagirt dann mit dem Anilin.

Pentachlor- β -ketohydronaphtaline.

In der Einleitung zu dieser Arbeit, in welcher die wesentlichsten Ergebnisse derselben kurz zusammengefasst wurden, haben wir mit-

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3385.

getheilt, dass das α -Dichlor- β -naphthol zunächst in das oben beschriebene α -Trichlor- β -ketonaphthalin, C_8H_4

$$\begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{COI}-\text{CH} \end{array}$$
und dieses dann durch Aufnahme von 2 Atome Chlor in das α -Pentachlor- β -keto-hydronaphthalin, C_8H_4

$$\begin{array}{l} \text{CCl}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CCl}_2-\text{CHOI} \end{array}$$
übergeführt werden könne ¹⁾.

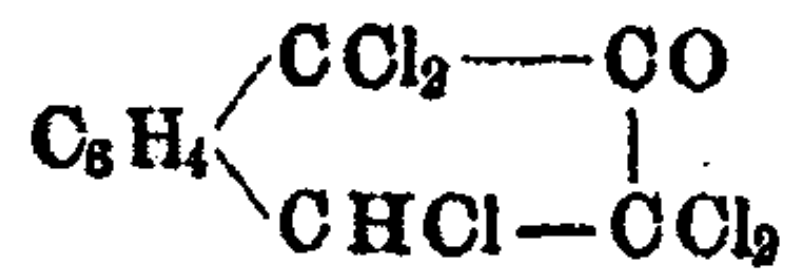
Dieses α -Pentachlorketon, welches stets in denselben Formen, nämlich in kleinen den bekannten Schwefelkrystallen in Farbe und Gestalt durchaus ähnlichen Doppelpyramiden mit Endfläche und steilen Domenflächen erhalten wurde, und welches immer den gleichen Schmelzpunkt zeigte, ist uns jetzt als chemisches Individuum mehr als zweifelhaft geworden; verschiedene neuere Beobachtungen sprechen vielmehr dafür, dass in demselben ein nicht trennbares, anscheinend einheitliches Gemisch von 1 Molekül Tetrachlor- β -ketonaphthalin mit 1 Molekül Hexachlor- β -keto-hydronaphthalin vorliegt, dessen Genesis allerdings noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Wie wir angegeben haben, spaltet sich das vermeintliche Pentachlorid in eine Säure, C_8H_4

$$\begin{array}{l} \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 \end{array}$$
; es erschien uns dieses schon auffällig, da wir bei allen derartigen Derivaten stets in der einen Seitenkette Austritt von Salzsäure und Bildung einer Vinylgruppe beobachtet haben. Ferner zeigte die Säure auffallende Aehnlichkeit mit der unten beschriebenen Säure aus dem Hexachlorketon. Bei diesen Spaltungen, die leider stets mit kleinen Mengen von Material ausgeführt werden mussten, zeigte sich dann ferner, dass ein Theil der feingeriebenen Substanz sich rasch in Alkali löste, während der ungelöste Theil eine völlig weisse Farbe annahm und nur sehr langsam in Lösung ging. Die zuerst erhaltene Lösung liess das Vorhandensein von Dichloroxyindencarbonsäure erkennen, während der Rückstand die Eigenschaften des Hexachlorketo-hydronaphthalins zeigte.

Mangel an Material hat die Weiterführung dieser Beobachtungen verhindert, doch müssen wir bis auf Weiteres das α -Pentachlorid aus der Reihe der Ketchloride des β -Naphthols streichen und uns auf die Beschreibung des sehr leicht zugänglichen β -Pentachlorketons beschränken. Wir hoffen aber, dass sich die Darstellung desselben aus dem α -Trichlorketon noch ermöglichen lassen wird.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3385.

β -Pentachlor- β -keto-hydronaphtalin,

Man löst das oben beschriebene β -Trichlor- β -ketonaphtalin in der zehnfachen Menge Eisessig, sättigt die Lösung mit Chlor, lässt einige Zeit stehen und verdunstet alsdann die Essigsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig, Aether, Benzin oder Benzol wird das Chlorid gereinigt.

Die Verbindung krystallisirt in gut ausgebildeten, wasserhellen triklinen Prismen, welche sich beim Liegen am Licht nicht färben; es schmilzt bei 116—117°. Am schönsten krystallisirt sie aus Aether und aus Essigsäure; aus dem ersten Lösungsmittel oft in sehr grossen, scheinbar rhomboëdrischen Krystallen; beim Umkrystallisiren aus Benzol schieben sich neben wasserhellen Krystallen auch solche aus, welche an der Luft verwitterten, und glaubten wir anfangs, hier eine andere Modification unter Händen zu haben. Beim Umkrystallisiren der sorgfältig ausgesuchten und für sich gelösten beiden Formen wiederholten sich aber in jeder Lösung diese Erscheinungen, so dass es sich hier nur um Aufnahme von Benzol handeln kann, welche durch äussere Verhältnisse bedingt ist.

I. 0.2752 g lieferten 0.3789 g Kohlensäure und 0.0368 g Wasser.

II. 0.1151 g lieferten 0.2569 g Chlorsilber.

	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{OCl}_5$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	37.67	37.55	—	
H	1.57	1.48	—	»
Cl	55.73	—	55.22	»

Von Reductionsmitteln wie Zinnchlorür und schweflige saures Natrium wird das Pentachlorhydroketon zu Trichlor- β -naphthol reducirt, ähnlich, aber weniger leicht und glatt, wirkt Phenylhydrazin. Mit Anilin entsteht in der Kälte keine Reaction, beim Kochen bildet sich neben harzigen Producten das bei 253° schmelzende Chloroxy-naphthochinonanilid, welches, wie schon angegeben, auch aus dem Tetrachlorketon entsteht, das Anilin hat also zunächst Salzsäure entzogen. Im Uebrigen verliert dieses Pentachlorid viel weniger leicht Salzsäure, wie das isomere Derivat aus α -Naphthol.

Verhalten gegen Alkali.

Unter dem Einfluss von Alkali erleidet das β -Pentachlor- β -keto-hydronaphtalin sofort Spaltung; es entsteht unter Aufnahme der Elemente des Wassers ein Derivat des Benzols mit zwei

zweigliederigen Seitenketten, doch giebt die eine Seitenkette: $\text{CClH} - \text{CCl}_2\text{H}$, sofort 1 Molekül Salzsäure ab und geht in $\text{CCl} = \text{CClH}$ resp. $\text{CH} = \text{CCl}_2$ über. Bei Anwendung von wässrigem Alkali wird gleichzeitig die Gruppe CCl_2 in CO übergeführt, bei Anwendung von alkoholischem Kali bleibt dieselbe dagegen unverändert.

Man kann darnach das β -Pentachlorderivat in die beiden folgenden Säuren überführen:



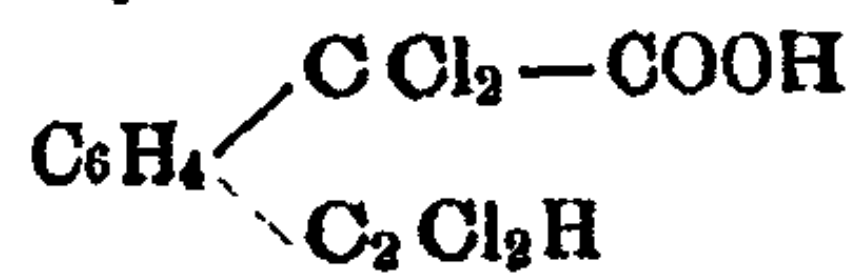
Dass die Abspaltung von Salzsäure bei dem zuerst entstehenden Product, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CCl}_2 - \text{COOH} \\ \text{CHCl} - \text{CCl}_2\text{H} \end{array}$, in der angegebenen Weise und nicht

unter Bildung des Hydrindenderivats, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CCl} - \text{COOH} \\ \text{CCl}_2\text{H} \\ \text{CClH} \end{array}$,

erfolgt, steht ausser allem Zweifel; bei der Oxydation liefern beide die von Zincke und Frölich¹⁾ aus dem Hydrindderivat,

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CHCl} \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_2\text{Cl}_2$, erhaltene Dichlorvinylbenzoësäure.

o-Dichlorvinyl-dichlorbenzylcarbonsäure,

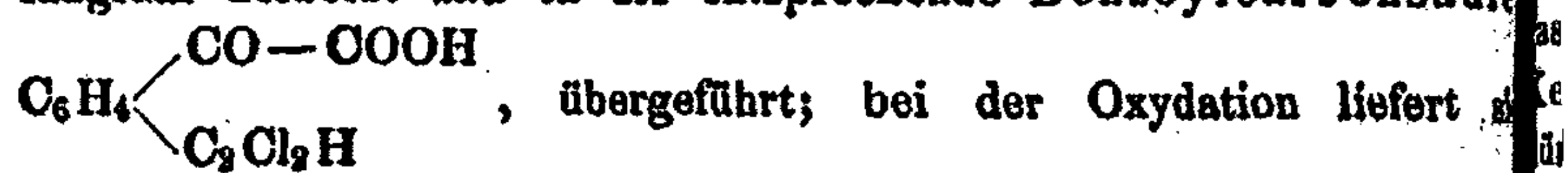


Man löst das Pentachlorketon in etwa der 20fachen Menge absoluten Alkohol in der Wärme, lässt erkalten und setzt nun concentrirte Kalilauge (25 pCt.) zu, bis die Anfangs gelbliche Farbe der Flüssigkeit bräunlich oder schmutzig-grün wird, worauf, ohne vorher mit Wasser zu verdünnen, das Ganze in verdünnte Salzsäure eingegossen wird. Zweckmässig arbeitet man mit nicht mehr als 2 g Substanz auf einmal, wofür 5—6 ccm Kalilauge ausreichen.

Die Säure scheidet sich Anfangs ölig aus, wird aber bei gut gelungener Operation nach einiger Zeit fest; am besten schüttelt man sofort mit Aether aus, entzieht dem Aether die Säure durch Schütteln mit Sodalösung, säuert diese an und schüttelt nochmals aus. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure als bald erstarrendes Oel; sie ist stets mit Chloroxynaphtochinon verunreinigt und kann nur durch sehr oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Aetherbenzin oder auch aus heissem Benzin rein erhalten werden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2890.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, krystallisiert die Säure aus Chloroform oder Aetherbenzin in schönen, wasserhellen glänzenden Krystallen, aus heissem Benzin in dicken, weissen Nadeln; sie schmilzt unter Zersetzung bei 130—131°. In kohlensaurem Natron löst sie sich ohne Veränderung, von Aetzalkalien wird sie langsam zersetzt und in die entsprechende Benzoylcarbonsäure



Dichlorvinylbenzoësäure.

I. 0.2344 g lieferten 0.3464 g Kohlensäure und 0.0480 g Wasser.

II. 0.1226 g lieferten 0.2339 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{Cl}_4$		Gefunden ¹⁾		
		I.	II.	pCt.
C	40.00	40.30	—	
H	2.00	2.27	—	
Cl	47.33	—	46.82	

Der Methyläther, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{CCl}_2-\text{COOCH}_3 \\ \text{C}_2\text{HCl}_2 \end{cases}$, kann leicht

in reinem Zustande erhalten werden; er bildet feine, weisse Nadelchen, welche bei 99—100° schmelzen; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich.

0.1125 g lieferten 0.2051 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_4$		Gefunden
Cl	45.22	45.11 pCt.

Eine genauere Untersuchung verdient die beim Schmelzen der Säure eintretende Zersetzung; nach unseren bisherigen Beobachtungen verläuft dieselbe unter Abspaltung von Salzsäure und nicht von Kohlenensäure, letztere tritt nur in sehr geringer Menge auf. Das Hauptproduct der Zersetzung ist ein indifferenten Körper, welcher beim Erwärmen mit Alkali langsam in Lösung geht; die Lösung enthält Dichlorvinylbenzoësäure, welche durch Schmelzpunkt (121°) Analyse (Gef. 32.57 pCt. Chlor, Ber. 32.72 pCt. Chlor) und den Methyläther (Schmp. 47°) sicher gestellt wurde.

Die Vinylseitenkette ist also intact geblieben und die Zersetzung einzig und allein innerhalb des CCl_2-COOH vor sich gegangen, doch ist dieselbe noch nicht aufgeklärt worden, da die Analyse des indifferenten Productes, welches aus heissem Benzin in weissen, wolligen Nadeln krystallisiert, keine übereinstimmenden Zahlen ergeben hat.

¹⁾ Die analysirte Säure hat wahrscheinlich noch Spuren von Chloroxy-naphtochinon enthalten.

o-Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO-COOH \\ \diagdown C_2HCl_2 \end{matrix}$

Zur Darstellung dieses Spaltungsproductes wird das Pentachlorketon im feingepulverten Zustande mit überschüssiger 25procentiger Kalilauge übergossen und dann etwas Alkohol zugefügt, es löst sich rasch und fast farblos auf und beim Ansäuern scheidet sich die Ketonsäure im flüssigen Zustand aus. Durch Auflösen in verdünnter Sodalösung und Wiederausfällen gereinigt, erstarrt sie nach kurzer Zeit.

Zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Aether-Benzin, beim Verdunsten des Aethers scheidet sich die Säure in dicken, langen, deutlich gelb gefärbten Nadeln ab; in Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich und krystallisirt auf Zusatz von Wasser in langen feinen gelblichen Nadeln aus; in Benzin ist sie schwer löslich; sie schmilzt ohne Zersetzung bei $106-107^\circ$.

I. 0.2873 g lieferten 0.4233 g Kohlensäure und 0.0548 g Wasser.

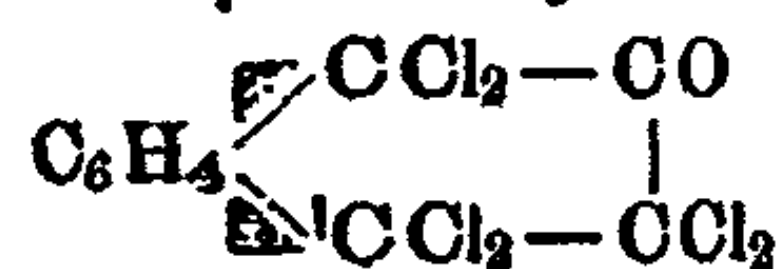
II. 0.1602 g lieferten 0,1872 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_6O_3Cl_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	48.98	48.65	—	
H	2.45	2.56	—	
Cl	28.98	—	28.9	

Der Methyläther dieser Ketonsäure ist bis jetzt flüssig geliebt und hat auch durch Einwirkung von Hydroxylamin kein festes Product daraus gewonnen werden können.

Bei der Oxydation liefert die *o*-Dichlorvinylbenzoylcarbonsäure in glatter Reaction die *o*-Dichlorvinylbenzoesäure, welche durch Schmelzpunkt ($120-121^\circ$) eine Chlorbestimmung (gef. 32.78 per. 32.72) sowie durch Ueberführung in den Methyläther (Schmelzpunkt 47°) identificirt wurde.

Hexachlor- β -ketohydronaphtalin,



Wird aus dem Tetrachlorketon durch 6—8 stündiges Erhitzen mit 1 Theil Braunstein und 5 Theile Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht auf $140-150^\circ$ dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Lange farblose, aus prismatischen Krystallen zusammengesetzte Nadeln oder compactere, anscheinend monokline, bisweilen tafelförmige Krystalle, diese letzteren Formen bilden sich beim Umkrystallisiren aus Aether oder Benzol.

In heissem Alkohol oder heisser Essigsäure ziemlich löslich, ebenso in Aether und Benzol; der Schmelzpunkt liegt bei 129°.

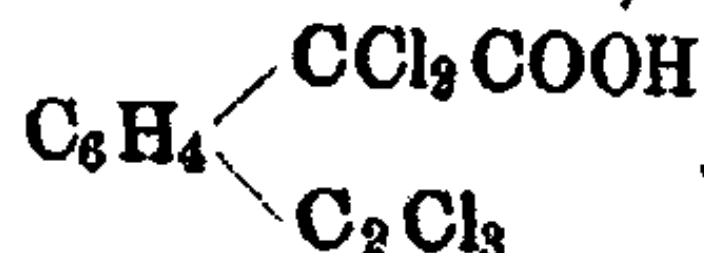
- I. 0.3010 g lieferten 0.3672 g Kohlensäure und 0.0352 g Wasser.
 II. 0.2465 g lieferten 0.3079 g Kohlensäure und 0.0284 g Wasser.
 III. 0.1360 g lieferten 0.3297 g Chlorsilber.

Ber. für C ₁₀ H ₄ OCl ₆	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 33.99	33.27	34.06	—	
H 1.13	1.29	1.28	—	
Cl 60.84	—	—	59.97	

Beim Behandeln mit Reductionsmitteln geht es in Trichlor- β -naphthol über; Anilin ist ohne Einwirkung.

Verhalten gegen Alkali.

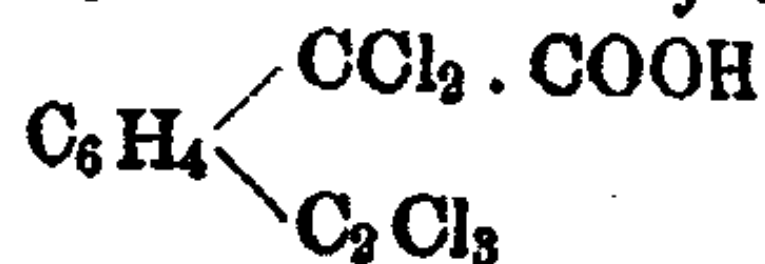
Das Hexachlorid der β -Reihe wird ähnlich wie die isomere Verbindung der α -Reihe von Alkali erst in alkoholischer Lösung angegriffen, dann aber tritt leicht Spaltung ein und erfolgt dieselbe wie bei dem Pentachlor- β -keton zwischen den β -Kohlenstoffatomen; es entsteht, da gleichzeitig Salzsäure austritt, die Säure



Gegen wässriges Alkali ist diese Säure aber nicht beständig, sie geht durch dasselbe in eine Ketonsäure über, welche wohl identisch sein dürfte mit derjenigen Säure, welche Zincke durch Spaltung des Tetrachlor- β -diketohydronaphthalins erhalten hat¹⁾. Beide Säuren sind leider flüssig geblieben und hat aus ihnen kein krystallisierendes Derivat erhalten werden können, so dass eine Vergleichung bis jetzt nicht möglich war.

Bei der Oxydation liefern die in Rede stehenden Säuren *o*-Trichlorvinylbenzoësäure.

o-Trichlorvinyldichlorbenzylcarbonsäure,



Man löst das Hexachlorketoderivat in heissem Alkohol, lässt etwas erkalten und fügt concentrirte Kalilauge zu, übersättigt, sobald eine Probe der alkalischen Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird, mit Salzsäure und lässt bis zum Krystallinischwerden der Säure stehen. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wird sie gereinigt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 489.

Farblose Nadeln oder dicke, längliche Tafeln, in Alkohol und Aether leicht löslich, bei 150° unter Zersetzung schmelzend; die Säure bietet also ähnliche Erscheinungen dar, wie die oben beschriebene

Säure: $C_6H_4 \begin{cases} CCl_2-COOH \\ C_2Cl_2H \end{cases}$. Bei der Oxydation liefert sie *o*-Trichlorvinylbenzoesäure, welche durch Schmelzpunkt (163°) und den Methyläther identificirt wurde.

I. 0.2858 g lieferten 0.3090 g Kohlensäure und 0.0873 g Wasser.

II. 0.1587 g gaben 0.3271 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{10}H_5Cl_5O_2$	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	35.87	35.82	—	
H	1.49	1.75	—	»
Cl	53.06	—	52.65	»

Der Methyläther krystallisirt in feinen farblosen, leicht löslichen Nadeln, welche bei 83—84° schmelzen.

0.1344 g lieferten 0.2744 g Chlorsilber.

	Ber. für $C_{12}H_7Cl_5O_2$	Gefunden
Cl	50.93	50.51 pCt.

Beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron oder beim Lösen in Aetznatron verändert sich die Säure, beim Ansäuern fällt eine ölige Säure aus, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte; wie schon erwähnt wurde, halten wir dieselbe für die entsprechende Ketonsäure.

655. Stanislas Onufrowicz: Ueber ein β -Naphtolmonosulfid.

(Eingegangen am 29. December.)

Nach Angaben von Dahl & Co.¹⁾ entsteht beim Erhitzen des β -Naphtols mit Schwefel, am besten unter Zugabe von Bleioxyd, ein schwefelhaltiger krystallinischer Körper, welcher bei 214° schmelzen soll. Eine Analyse ist nicht vorgenommen worden, aber es wird vorausgesetzt, dass dieser Körper ein Naphtolmonosulfid sein möchte.

Tassinari²⁾ erhielt später aus dem β -Naphtol mit zweifach Chlorschwefel in der That eine einfach geschwefelte Verbindung:



¹⁾ Diese Berichte XIX, Ref. 639, aus dem D. P. 35738.

²⁾ Diese Berichte XX, Ref. 324.

vom Schmelzpunkt 214—215°, welche hiernach mit obigem Präparate identisch wäre.

Nun aber findet Lange ¹⁾, dass beim Kochen des β -Naphthols in alkalischer Lösung mit überschüssigem Schwefel u. A. gleichfalls eine weisse krystallinische und bei 210° schmelzende Substanz entsteht, deren Analyse jedoch nicht auf die Formel eines Naphtolmono- sondern eines Naphtoldisulfids



stimmte.

Lange hat diesen Körper mit dem Präparat von Dahl & Co. eingehend verglichen und er bezeichnet ihn als damit identisch.

Dass die directe Schwefelung des β -Naphthols, zumal bei mit angewandtem Bleioxyd, ein Disulfid der erwähnten Art liefern würde, war a priori nicht zu gewärtigen, und es überrascht auch die chemische Nichtübereinstimmung dieses Präparates mit demjenigen Tassinari's bei anscheinend doch gleichen physikalischen Eigenschaften.

Ich habe daher, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, eine einlässlichere Untersuchung des β -Naphtholsulfids von Dahl & Co. unternommen.

β -Naphtholmonosulfid, $(C_{10}H_6 \cdot OH)_2S$.

Bei der Schwefelung des β -Naphthols verfuhr ich conform den Angaben des Patentes.

250 g des Naphthols wurden in einem Kolben mit 55 g Schwefel (circa gleiche Moleküle) zusammengeschmolzen und auf 170—180° erhitzt. Die homogene bräunliche Schmelze entwickelte langsam Schwefelwasserstoff. Ich habe sie nach und nach bis zum berechneten Betrage (200 g) mit Bleioxyd versetzt. Es trat sofort Schwärzung und bald auch das Prasseln durch entstandenes Wasser ein. Nach einigen Stunden war, soweit ersichtlich, alle Reaction vorbei.

Die erkaltete Schmelze bildete eine schwarze, compacte, glasartige und leicht zu pulverisirende Masse. Nach Patentvorschrift soll die gepulverte Masse mit verdünnter Lauge behandelt und das entstandene Naphtolsulfid aus dem Filtrat durch Säure gefällt werden. Ich habe sie statt dessen mit starkem Alkohol unter Rückfluss anhaltend gekocht. Die heiss filtrirte dunkelbraune Lösung schied bald bräunlich gefärbte kurze Prismen aus. In der Mutterlauge davon befand sich reichlich noch unverändertes, aber durch schmierige Substanz verunreinigtes β -Naphthol. Die prismatischen Krystallen wurden aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt und so rein weiss erhalten. Sie schmolzen nun constant bei 215°.

Ihre Analyse stimmte auf ein Naphtolmonosulfid, $(C_{10}H_6 \cdot OH)_2S$.

	Berechnet	Gefunden	
Kohlenstoff	75.47	75.21	— pCt.
Wasserstoff	4.40	4.59	— >
Schwefel	10.06	10.17	10.25 >

Das einfach geschwefelte β -Naphtol ist in Wasser unlöslich, in Aether, kaltem und heissem Benzol, in kaltem Alkohol löst es sich wenig und auch in heissem keineswegs leicht. Durch Lauge wird es leicht aufgenommen.

Mitgetheilte Ergebnisse zeigen, dass das β -Naphtol und der Schwefel in einfachster Weise auf einander wirken, nach Gleichung:



Nahezu sicher ist Tassinari's β -Naphtolmonosulfid von obiger Verbindung nicht verschieden. Die beiden Präparate sollen übrigens auch direct verglichen werden.

Behufs weiterer Charakterisirung des geschwefelten β -Naphtols habe ich zunächst einige Säureester dargestellt.

Diacetat, $(C_{10}H_6O \cdot C_2H_3O)_2S$.

Das Thionaphtol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (4—5faches Gewicht) schliesslich zum Sieden erhitzt. Es ging vollständig in Lösung. Die klare gelbliche Flüssigkeit setzte beim Erkalten massenhaft eine weisse krystallinische Substanz ab, welche mit heissem Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Der neue Körper bildet feine, weisse, vereinzelt Nadeln. In Aether und in kaltem Alkohol löst er sich wenig, etwas reichlicher in heissem, in Benzol auch in der Kälte ziemlich leicht und beim Erwärmen leicht. Schmelzpunkt constant 154° .

Nach Analysenergebniss war der erwartete Essigsäureester $(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_3O)_2S$ entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	71.64	71.60 pCt.
Wasserstoff	4.48	4.47 >

Dibenzoat, $(C_{10}H_6 \cdot OC_7H_5O)_2S$.

Das β -Naphtolmonosulfid und Chlorbenzoyl (3—4fache Gewichtsmenge) entwickeln beim Erhitzen Ströme von Chlorwasserstoff. Die erhaltene klare Lösung gestand beim Erkalten fast vollständig zu einer kleinblättrigen, weissen Krystallmasse, welche vom unveränderten Säurechlorid durch Wasser und Sodalösung befreit und dann aus Benzol umkrystallisirt wurde.

Ich erhielt weisse, langgestreckte Blättchen vom Schmelzpunkt 208° . Sie werden von Aether, ebenso von Weingeist blos spärlich, von kaltem Benzol reichlich und von heissem leicht gelöst.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Präparats entsprach demjenigen nach der Formel $(C_{10}H_6 \cdot OC_7H_5O)_2S$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	77.57	77.15 pCt.
Wasserstoff	4.18	4.29 »

Entschweflung des β -Naphtolmonosulfids.

Die Thioverbindung wurde mit dem gleichen Gewicht im Leuchtgasstrom unmittelbar vorher ganz schwach ausgeglühten Kupferpulvers versetzt und im Einschmelzrohr 4 Stunden auf $230-240^\circ$ erhitzt. Entstanden war eine compacte schwarze Masse. Ich habe sie mit Benzol anhaltend gekocht. Der benzolische Auszug lieferte einen festen, dunklen Destillationsrückstand, welcher durch verdünnte Natronlauge bis auf wenige dunkle Theile in Lösung ging und sich aus dem Filtrat auf Zusatz von Salzsäure in nur noch schwach gefärbten Flocken abschied. Durch Krystallisation des Niederschlags nach einander aus Benzol und Alkohol wurden von Schwefel freie, verflachte, farblose Nadeln erhalten. Die Krystalle erinnern durch diese Beschaffenheit, sowie durch ihre Löslichkeitsverhältnisse in Weingeist, Aether, Benzol, die Schwerlöslichkeit in Chloroform an das β -Dinaphtol. Den Schmelzpunkt habe ich auch nach wiederholtem Umkrystallisiren nicht höher als 212° gefunden, während das β -Dinaphtol bei 216° schmelzen soll. Dagegen erhielt ich mit Eisenchlorid die für dieses Phenol beschriebene grünliche, dann beim Erhitzen lebhaft rothe und schliesslich braune Färbung, so dass kein anderer Körper entstanden sein kann.

Die Elementaranalyse stimmte auf ein Dinaphtol, $C_{20}H_{14}O_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	83.92	83.52 pCt.
Wasserstoff	4.89	4.88 »

Meine Versuche beweisen, dass der bei der Schweflung des β -Naphtols unter Zusatz von Bleioxyd erhaltene Körper vom Schmelzpunkt 215° ein Naphtolmonosulfid ist: $(C_{10}H_6 \cdot OH)_2S$.

Der Essigsäure- und Benzoesäureester dieses Sulfids, $(C_{10}H_6 \cdot OC_2H_3O)_2S$ und $(C_{10}H_6 \cdot OC_7H_5O)_2S$, dargestellt unter Anwendung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid, bilden weisse, leicht krystallisirende Substanzen.

Beim Erhitzen des β -Naphtolmonosulfids mit pulverigem Kupfer entsteht das gewöhnliche, auch direct aus dem β -Naphtol erhältliche β -Dinaphtol. Da dieses Phenol bei der Destillation mit Zinkstaub, wie bekannt, in das α -Dinaphtyl übergeht, so gehört es den α - β -De-

rivaten des Naphtalins an — und also desgleichen das β -Naphtolmonosulfid.

Weitere Beobachtungen über Reaktionsverhältnisse des β -Naphtols und Schwefels und über Derivate von Thioverbindungen hoffe ich in nicht langer Zeit mittheilen zu können.

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

656. Clemens Winkler: Eine zweckmässige Abzugsvorrichtung für Wasserbäder.

(Eingegangen am 29. December.)

Um den Mängeln zu begegnen, welche den jetzt gebräuchlichen Wasserbad-Abdampfungsanlagen in mehr als einer Hinsicht anhaften, habe ich in meinem Laboratorium die nachbeschriebene Einrichtung getroffen. Dieselbe befindet sich nunmehr seit einem Vierteljahre unausgesetzt im Gebrauch und hat sich dabei als so vorzüglich erwiesen, dass ich sie rückhaltslos empfehlen kann.

Die benutzten Wasserbäder, welche ausschliesslich bei analytischen Arbeiten Anwendung finden, bestehen aus den bekannten gusseisernen, emaillirten Töpfen von 16.5 cm Dicke, sind in eiserne Dreifüsse eingehangen und mit Umfassungs- sowie Einlagerungen aus Porcellan versehen. Die Niveaualter sind jedoch nicht, wie gewöhnlich, an der Rückseite, sondern an der Vorderseite der Wasserbäder angebracht. Sie bestehen aus 28 mm hohen und 7 mm weiten, oben offenen, unten geschlossenen Cylindern aus geschwärztem Messing, die durch ein rechtwinklig abzweigendes Verbindungsrohr mit dem Kochgefässe communiciren, während in ihren Boden zwei schwache Messingrohre eingesetzt sind, die zur Zu- beziehentlich Ableitung des Wassers dienen. Letztere münden in etwa einem Drittel der Gesamthöhe des Niveaualters aus und enden nach unten in Schlauchansätze. Ihnen entsprechend sind in genau verticaler Richtung ebensolche Rohre in die den Tisch bildende Eisenholzplatte eingefügt und unterhalb derselben mit den bleiernen Rohrleitungen für den Wasser-Zu- und Abfluss verlöthet. Die Verbindung der von oben und unten sich entgegenstehenden Rohrenden wird, wie Fig. 1 es zeigt, durch Glasröhren vermittelt, deren linksseitige zur Zuleitung des Wassers bestimmt ist, während die rechtsseitige den Wasserüberschuss abführt. Letztere ist in zwei Dritteln ihrer Höhe zu einer Kugel erweitert, in

welche ein Tropfröhrchen eingeschmolzen ist, und man hat nun den Wasserzufluss derartig zu regeln, dass innerhalb der erwähnten Kugel zwar ein rasches Abtropfen, nicht aber ein rauschendes Abfließen

Fig. 1.



des Wassers stattfindet. Herrscht in der Wasserleitung starker Druck, so macht sich die Einschaltung eines Regulators nöthig; auch soll das Wasser möglichst klar und vor Allem frei von gröberen mechanischen Verunreinigungen sein.

Die Hähne für Wasser- und Gaszufluss liegen, wie ersichtlich, ausserhalb des Abdampfraumes nahe bei einander; sie sind durch Porcellanschilder bezeichnet und mit eingeschraubten Messingstiften versehen, welche ein allzuweites Oeffnen unmöglich machen, eine Vorkehrung, welche namentlich beim Wasserhahn unumgänglich nöthig ist, weil anderenfalls der Niveaualter überfließt.

Rückwand und Seitenwände des Abdampfraumes sind in gewöhnlicher Weise mit Steingutfliesen belegt, aber hinter jedem Wasserbade wird dieser Belag durch einen besonders geformten Steinguteinsatz gebildet, in welchem sich eine schlitzartige Arbeitsöffnung befindet, durch welche die entstehenden Dämpfe nach einem in das Mauerwerk eingelassenen horizontalen Canal und von da in den seitlich stehenden

Fig. 2.

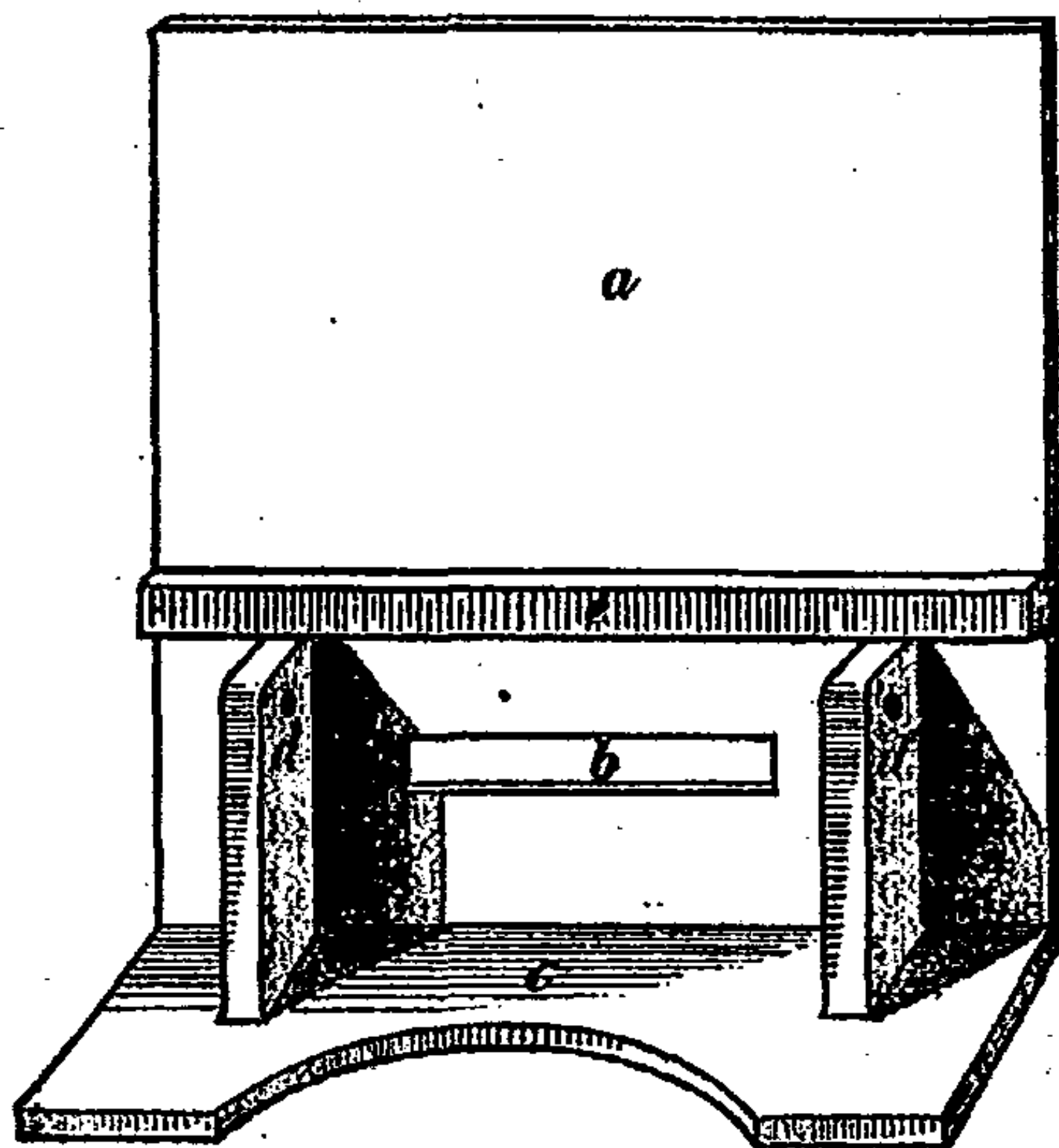
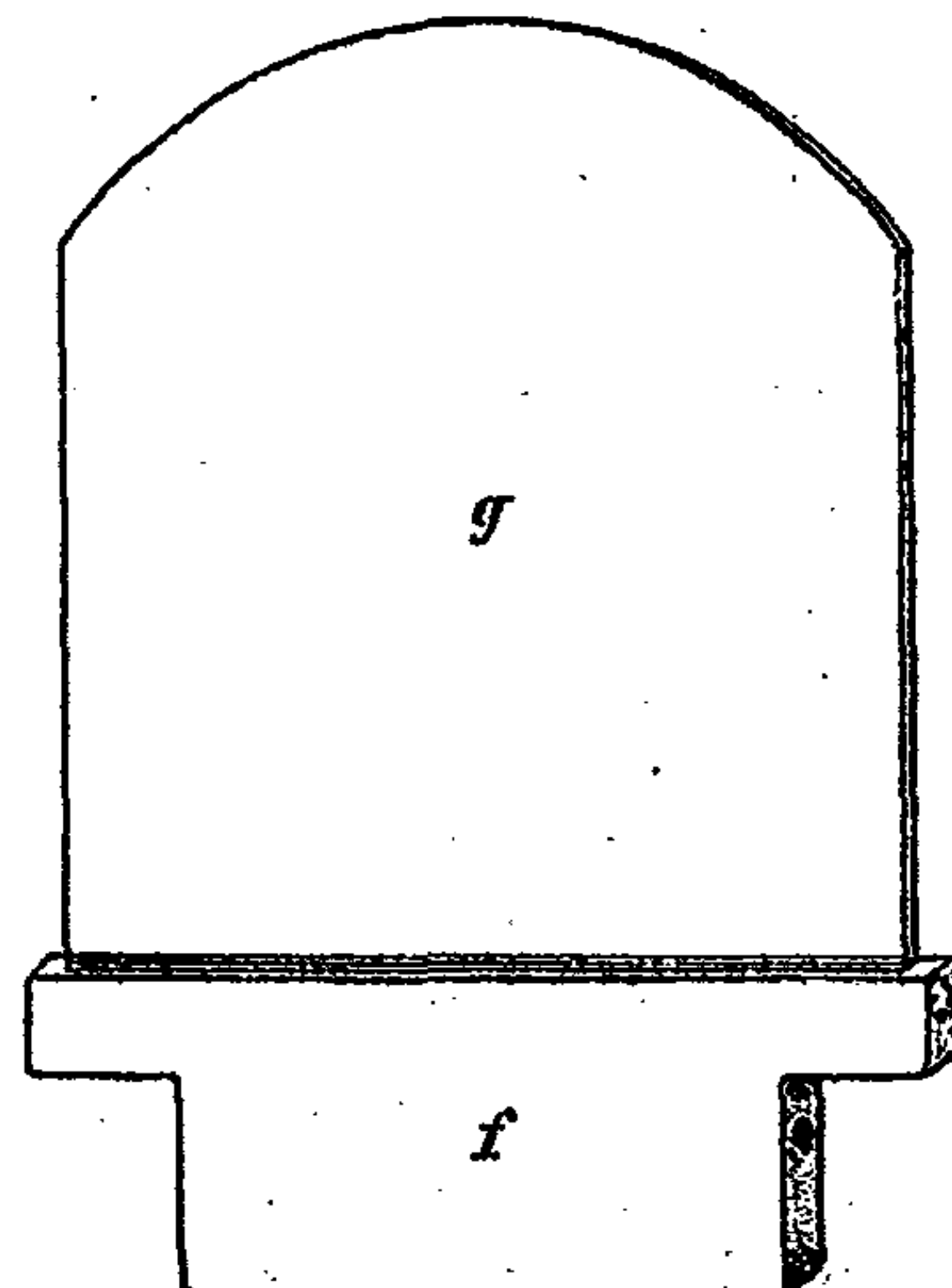
 $\frac{1}{4}$ d. natürl. Grösse.

Fig. 3.

 $\frac{1}{4}$ d. natürl. Grösse.

Schornstein abziehen. Damit dieser Abzug ein flotter sei, bringt man da, wo der Canal in den Schornstein mündet, eine Lockflamme an.

Gedachter Steinguteinsatz hat die in Fig. 2 abgebildete Gestalt. Die verticale Rückwand *a* mit der schlitzförmigen Abzugsöffnung *b* fällt mit der übrigen Fliesenbekleidung des Abdampfraumes in eine Ebene, der untere rechtwinklig abgebogene Theil *c* springt frei vor, und in seinen halbkreisförmigen Ausschnitt passt gerade der Porcellankranz des Wasserbades. An beiden Seiten der Abzugsöffnung *b* befinden sich in angemessenem Abstände von derselben die mit Oeffnungen versehenen Lager *d* und *d*¹ und darüber das vierkantige Widerlager *e*. Es sind diese dazu bestimmt, den in Fig. 3 abgebildeten, ebenfalls aus Steingut gefertigten beweglichen Riegel *f* aufzunehmen

und ihn in der gewünschten Stellung zu erhalten. Dieser Riegel dient als Träger für eine Hartglasplatte g , welche in die in demselben befindliche Fuge mit Gyps oder Schwefel eingekittet worden ist; durch seinen schmälere Theil läuft eine Oeffnung, die sich mit den in den Lagern d und d^1 befindlichen Oeffnungen deckt, so dass man in der solchergestalt gebildeten Querkanal einen Glasstab einschieben kann. Dieser Glasstab bildet die Achse, welche das Auf- und Niederklappen der Glasplatte gestattet, so dass man derselben entweder (wie in Fig. 1, linke) Horizontalstellung geben, sie also als Staubschirm benutzen, oder sie (wie in Fig. 1, rechts) vertical stellen und mit schwacher Neigung an die Rückwand anlehnen kann. Um den Glasstab zu centriren und ihm sichere Lage zu geben, füllt man die absichtlich etwas zu weit genommenen Oeffnungen der Lager d und d^1 mit Gypsbrei aus, verhindert aber, während dieser in der Erhärtung begriffen ist, das Festkitten des Glasstabes durch zeitweiliges Drehen desselben, so dass er sich später nach Belieben herausziehen und wieder einschieben lässt. Man kann dann Riegel sammt Glasplatte jeden Augenblick mühelos herausnehmen und nach erfolgter Reinigung eben so rasch wieder einsetzen.

Die vorbeschriebenen Steinguteinsätze sind sicherheitshalber mit der Aufschrift »Zerbrechlich« versehen worden, doch erscheint diese in Wirklichkeit entbehrlich, wenigstens ist bis jetzt bei mehrmonatlicher unausgesetzter Benutzung von zehn Stück derartiger Wasserbäder durch mehr als dreissig Personen kein einziger Bruch, nicht einmal derjenige eines Glasstabes, vorgekommen.

Unter je einem gemeinschaftlichen Abdampfgehäuse befinden sich fünf solcher Wasserbäder. Die für gewöhnlich geschlossenen Schiebefenster lassen unten einen Spalt von etwa 1 cm Weite frei, wodurch ein sehr vortheilhafter Luftwechsel nach den Abzugschlitzten hin ermöglicht wird. Das Abdampfen erfolgt bei horizontal gelegter Glasplatte; die Dämpfe werden dann in dem Maasse, als sie entstehen, von den Schlitzten weggenommen, so dass sich niemals ein Thaubeschlag im Innern des Abdampfraumes zeigt und Fenster wie Fliesenbekleidung sich vollkommen trocken und sauber erhalten. Trotzdem ist zu grösserer Sicherheit im oberen Theile der Seitenwand noch eine Abzugsöffnung angebracht, welche direct in den Schornstein führt und in der Abbildung verschlossen dargestellt worden ist.

Um die Wasserbäder gut beleuchten zu können, ist auch die Decke des Gehäuses aus Glas hergestellt und über derselben ein Siemens'scher Brenner angebracht, welcher sein Licht nach unten wirft. Diese Beleuchtungsweise hat sich als höchst zweckmässig erwiesen.

Mit besonderem Danke habe ich der ausserordentlichen Bereitwilligkeit zu gedenken, mit welcher Hr. Dr. Wilkens, Director der

Steingutfabrik von Villeroy & Boch in Dresden, sowie die Direction der Hartglasfabrik von Fr. Siemens ebendasselbst mir die Ausführung der im Vorstehenden beschriebenen Anlage ermöglichten. Zu fernerweiten derartigen Ausführungen hat sich die Firma Dr. Robert Muencke in Berlin N. W., Louisenstrasse 58, bereit erklärt.

Freiberg (Sachsen), Laboratorium der Königl. Bergakademie,
im December 1888.

657. L. Claisen: Berichtigung.

(Eingegangen am 27. December.)

In einer kurzen Mittheilung des letzten Heftes hatte ich, auf Grund einiger Analysen, die mir mit dieser Annahme besser übereinzustimmen schienen, die Ansicht geäußert, dass die Körper, welche Conrad und Guthzeit¹⁾ aus Natriumacetessigäther und Natriummalonsäureäther durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther erhalten hatten, nicht als Mono-, sondern als Dicarbonsäureäther des Acetessigäthers resp. Malonsäureäthers aufzufassen seien. Dafür schien mir, ausser den schon angeführten Gründen, namentlich auch das von Bischoff und Rach²⁾ studirte Verhalten des Natriummalonsäureäthers gegen Nitrobenzoylchlorid zu sprechen, wobei (selbst bei Anwendung von nur 1 Molekül Nitrobenzoylchlorid auf 1 Molekül Natriummalonsäureäther) nicht der einfach, sondern der zweifach nitrobenzoylirte Malonsäureäther gebildet wird. Die weitere Untersuchung hat indess die obige Annahme nicht bestätigt; da die Differenzen in der procentischen Zusammensetzung zu gering sind, um eine sichere Entscheidung durch die Analyse zu gestatten, hat Hr. Zedel auf meinen Wunsch eine Reihe von Dampfdichtebestimmungen (in der Hofmannschen Barometerleere) ausgeführt, welche deutlich erkennen lassen, dass die fraglichen Producte Monocarbonsäureäther des Acetessigäthers resp. Malonsäureäthers sind und also in der That die Formeln besitzen, welche ihnen von Conrad und Guthzeit von Anfang an beigelegt wurden. Uebereinstimmend damit hat eine Moleculargewichtsbestimmung des Acetessigätherproductes, welche Hr. Dr. Beckmann nach dem von ihm verbesserten Raoult'schen Verfahren auszuführen die Liebenswürdigkeit hatte, gezeigt, dass diese Verbindung das Moleculargewicht 202 und nicht 274 besitzt. Ueber den Körper aus Acetylaceton und Chlorkohlensäureäther habe ich noch keine weiteren Versuche angestellt, glaube aber nach dem Vorhergehenden, dass derselbe sich ebenfalls als ein Monocarbonsäureäther des genannten Diketons erweisen wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 214, 31.

²⁾ Diese Berichte XVII, 278S.

658. L. Spiegel: Ueber die Schätzung der Nitrate
in natürlichen Wässern.

(Eingegangen am 27. December.)

Unter obigem Titel hat kürzlich ¹⁾ Hr. Hooker eine Abhandlung veröffentlicht, in welcher er eine colorimetrische Bestimmung vermittelt Carbazol in Schwefelsäure angiebt. Am Schlusse derselben giebt er an, dass sich auch Diphenylamin zu diesem Zwecke als ebenso geeignet erweisen dürfte. Thatsächlich habe ich dasselbe Verfahren mit Hilfe von Diphenylamin bereits vor Jahren in meiner Dissertation ²⁾ sowie in der Zeitschrift für Hygiene ³⁾ veröffentlicht und wird dasselbe in Deutschland auch mehrfach mit gutem Erfolge angewendet.

Berlin, im December 1888.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3302.

²⁾ Berlin 1886.

³⁾ Hyg. II, 163.

Berichtigungen:

Jahrg. XXI, No. 16, S. 3168, Z. 25 u. 26 v. o. lies: »bezüglich ihres Verhaltens bei höherer Temperatur« statt »bezüglich des Schmelzpunktes«.

» 17, » 3288, » 8 v. u. lies: »Wheeler, H. J.« statt »Wheeler, H. E. L.«

General-Versammlung vom 19. December 1888.

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

Der Vorsitzende begrüsst die zahlreich erschienenen Mitglieder der Gesellschaft und erklärt nach Einsichtnahme von der Präsenzliste die Generalversammlung für eröffnet. Seitens des Secretariats wird folgende Personalstatistik der Gesellschaft mitgetheilt:

Die Gesellschaft zählte am:

	18. Dec. 1885	17. Dec. 1886	16. Dec. 1887	19. Dec. 1888
Ehrenmitglieder	15	14	13	14
Ordentliche Mitglieder	2722	2910	3250	3049
Ausserordentliche Mitglieder	407	443	351	295
	3144	3367	3614	3358

Aus dieser Zusammenstellung erhelle, dass der Eintritt neuer Mitglieder im Laufe des Jahres erheblich hinter dem Zuwachs der letztverflossenen Jahre zurückgeblieben ist. Angesichts der grossen Anzahl von Mitgliedern, welche die Gesellschaft bereits zählt, liege dies indessen in der Natur der Sache und es sei nur befremdlich, dass diese Verminderung nicht schon viel früher eingetreten sei. Allein auch die Zahl der aus der Gesellschaft Ausgetretenen sei in diesem Jahre bedeutend grösser als in früheren Jahren gewesen, ein Ergebniss, welches, man könne nicht daran zweifeln, der am Anfange des vorigen Jahres nöthig gewordenen Erhöhung der Mitgliederbeiträge zugeschrieben werden müsse. Wie dem aber auch sei, die heutige Mitgliederzahl stimme wieder mit derjenigen am Anfang des vorigen Jahres überein.

Der Vorsitzende verliest alsdann die Liste der Mitglieder, welche die Gesellschaft während des Jahres 1888 durch den Tod verloren hat:

C. H. van Ankum, Groningen (Holland).	C. Heydrich, Paderborn.
Dr. C. Baerwald, Berlin.	Jos. Koechlin, Avelais, Belgien.
Dr. M. Berend, Neu-Schönefeld bei Leipzig.	Dr. J. Ossikowszky, Professor in Klausenburg (Ungarn).
Dr. Franz Berger, Wien.	Dr. J. J. van Renesse, Soerabaya (Java).
Rafael C. Casanova, Braun- schweig.	Dr. J. Schreder, Wien.
Dr. F. Gauhe, Eitorf.	C. Wenk, Leipzig.
J. P. Griess, F. R. S., Burton on Trent.	Heinrich Wörten, Stuttgart.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der Verstorbenen zu ehren.

Noch bemerkt der Vorsitzende, dass dem Vorstand Nachrichten über die Dahingeschiedenen sehr erwünscht seien. Er hoffe insbesondere, dass sich recht bald die berufene Feder finden möge, welche bereit wäre, ein Lebensbild von Peter Griess zu entwerfen. Es sei eine Ehrenpflicht der Deutschen chemischen Gesellschaft, dem rastlosen Forscher, dessen Wirken von so grossem Einfluss auf die Entwicklung der organischen Chemie gewesen sei und welcher dem Vereine von seinen ersten Anfängen an werkhätige Hülfe geliehen habe, in den »Berichten« ein würdiges Denkmal zu setzen.

Alsdann wird die Statistik der wissenschaftlichen Thätigkeit der Gesellschaft während der letzten vier Jahre mitgeteilt:

Jahrgang	1885	1886	1887	1888
Originalmittheilungen . . .	686	696	708	658
Referate	1885	1886	1887	1888
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	413	395	457	444
Organische Chemie	456	444	476	504
Physiologische Chemie	189	289	260	245
Analytische Chemie	206	209	202	238
Summa	1264	1337	1395	1431

	1885	1886	1887	1888
Seitenzahl der Jahrgänge . .	3515*)	3347*)	3443*)	3588*)

Ueber die Thätigkeit der Publications-Commission liegt folgender Bericht vor:

An die Commission sind in dem Zeitraume vom 17. December 1887 bis zum 19. December 1888 106 Abhandlungen gesendet worden. Hiervon wurden 45 als nicht geeignet zur Aufnahme in die »Berichte« erkannt. 85 Abhandlungen wurden zur Kürzung resp. Veränderung den Autoren wieder zugestellt; 15 Autoren führten die Veränderung aus und es erfolgte darauf die Aufnahme der Abhandlungen in die »Berichte«.

Noch, fährt der Vorsitzende fort, habe er der Versammlung kurz über den Stand der Denkmals-Angelegenheiten zu berichten.

Was zunächst das Liebig-Denkmal in Giessen anlange, so sei seit dem vorigen Jahre ein recht erheblicher Fortschritt zu verzeichnen. Am Schlusse desselben habe er mitgetheilt, dass das Arbeitsmodell für die Statue fertig gestellt war. Heute freue er sich, der Gesellschaft die Vollendung der Statue anzeigen zu können. Dieselbe stehe in dem Atelier von Prof. Schaper (Buchen-Strasse) und er lade Alle, die der Denkmal-Angelegenheit ihre Theilnahme schenken, ein, das herrliche Kunstwerk in Augenschein zu nehmen. Bei der Wahl des Marmorblocks sei der Künstler von besonderem Glücke begünstigt gewesen; bei dem Herausarbeiten der Statue aus dem Marmor habe sich derselbe absolut fehlerfrei erwiesen. Auch die beiden allegorischen Figuren, die Wissenschaft und den Ackerbau darstellend, welche bestimmt seien, das Piedestal zu schmücken, seien der Vollendung nahe, so dass die Möglichkeit der Aufstellung des Denkmals im Jahre 1890, welchen Zeitpunkt die »Abmachung« festsetze, nicht bezweifelt werden könne. Es gereiche ihm, dem Vorsitzenden, zu nicht geringer Genugthuung, die Enthüllung der Liebig-Statue in Giessen für den genannten Zeitpunkt mit Sicherheit in Aussicht stellen zu können, da ihm gerade in dieser Beziehung mehrfach dringende Anfragen zugegangen seien. Bei dieser Gelegenheit wolle er auch nicht unterlassen zu erwähnen, dass von verschiedener Seite der Wunsch ausgesprochen worden sei, es möge die Vereinbarung des Comité's mit Hrn. Prof. Schaper veröffentlicht werden, wie dieses seiner Zeit mit dem zwischen dem Comité und Hrn. Prof. Wagnmüller für das Liebig-Denkmal in München geschehen sei¹⁾. Diesem voll-

*) In diesen Zahlen ist die Seitenzahl des Referatentheiles der Berichte, mit welchem auch Nekrologe und Jahresregister abgedruckt werden, nicht inbegriffen.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2454.

berechtigten Wunsche entsprechend folgt nachstehend der Wortlaut dieser Vereinbarung.

»Zwischen dem Vorsitzenden des Comité's für das Liebig-Denkmal in Giessen und dem Bildhauer Prof. F. Schaper hat folgende Abmachung an Stelle eines Vertrages stattgefunden:

§ 1. Der Bildhauer F. Schaper übernimmt die Ausführung des Liebig-Denkmal's für Giessen, nach der von dem Gesamt-Comité genehmigten Skizze, unter folgenden Bedingungen:

§ 2. Das Denkmal, bestehend aus der Statue Liebig's und dem Postament mit zwei allegorischen Figuren, wird in fehlerfreiem, tiroler Marmor ausgeführt und zwar die Statue mit Plinthe 2.65 Meter hoch und die allegorischen Figuren in der entsprechenden Grösse, wie die Skizze das Verhältniss zeigt.

§ 3. Als Termin für die Fertigstellung und Aufstellung des Denkmal's verpflichtet sich der Bildhauer F. Schaper den Sommer des Jahres 1890 inne zu halten.

§ 4. Das Comité zahlt an den Bildhauer F. Schaper für die Herstellung des ganzen Denkmal's, Aufstellung desselben nebst allen entstehenden Transportkosten, Fundamentirung und Umgitterung die Summe von 100 000 (Hunderttausend) Mark in folgenden Theilzahlungen:

15.000 *M* beim Beginn der Ausführungsarbeiten;

15.000 *M* nach Vollendung des Modells der Statue Liebig's, beim Beginn der Ausführung dieses Modells in Marmor;

15.000 *M* nach der Punktirung der Statue in Marmor und Fertigstellung der beiden Modelle der beiden allegorischen Figuren für das Postament;

20.000 *M* nach Fertigstellung der Statue Liebig's in Marmor und Punktirung der beiden allegorischen Postamentfiguren in Marmor;

15.000 *M* nach Fertigstellung der beiden allegorischen Figuren in Marmor;

20.000 *M* nach Aufstellung des ganzen Denkmal's und Enthüllung desselben.

§ 5. Sollte der Bildhauer F. Schaper durch den Tod, oder ein anderes unbesiegbares Hinderniss, an der Vollendung des Denkmal's verhindert werden, so gehen mit dem Eintritt eines solchen Ereignisses die von ihm gefertigten, vorhandenen Arbeiten gegen die bis dahin geleisteten Theilzahlungen in das Eigenthum des Comité's für das Liebig-Denkmal über, welchem dann das Recht zusteht, einen anderen Künstler mit der Vollendung des Denkmal's, unter Benutzung der bereits geleisteten Arbeiten, zu betrauen.«

Der Stand der Finanzen des Denkmal-Comité's anlangend, erinnert den Vorsitzenden daran, dass das Comité im vorigen Jahre bei dem Bankhause Robert Warschauer & Co. in Berlin ein Guthaben von 71 119 *M* 93 Pf., bei dem Schatzmeister in Giessen, Hrn. Buchhändler Ricker ein Guthaben von 8700 *M* gehabt habe, dass mithin die Summe von 79 819 *M* 93 Pf. verfügbar gewesen sei. Von dieser Summe seien der »Abmachung« gemäss, an Hrn. Prof. Schaper beim Beginn der Ausführung des Modelles in Marmor und bei Fertigstellung der punktirten Statue in Marmor die Summe von je 15 000 *M*, zusammen 30 000 *M* gezahlt worden. Es verblieben mithin der Denkmalkasse 79 819 *M* 93 Pf. — 30 000 *M* = 49 819 *M* 93 Pf. Nach Mittheilung des Hrn. Alexander von dem Bankhause Robert Warschauer & Co. sind heute der Denkmalkasse 44 028 *M* 58 Pf.; nach Mittheilung des Hrn. Buchhändler Ricker in Giessen 8985 *M*., zusammen also 53 013 *M* 58 Pf. verfügbar. Dem Denkmal-Fond ist daher im laufenden Jahre trotz der verausgabten erheblichen Summe auf dem Wege der Verwaltung die Summe 53 013 *M* 58 Pf. — 49 819 *M* 93 Pf. = 3 193 *M* 65 Pf. zugewachsen.

Auch das Wöhler-Denkmal, fährt der Vorsitzende fort, sei im Laufe des Jahres der Vollendung wesentlich näher gerückt. In der letztjährigen General-Versammlung sei bereits mitgeteilt worden, dass die Ausführung desselben dem Bildhauer Hrn. F. Hartzler übertragen worden sei mit der Bestimmung, zunächst noch ein Modell herzustellen, in welchem sämtliche von den Beurtheilungs-Commissionen gegebenen Andeutungen verwerthet worden seien.

Dieses neue Modell ist von Hrn. Hartzler im Monat April fertig gestellt und von dem Comité angenommen worden. Der hierauf mit Hrn. Hartzler abgeschlossene Vertrag lautet wie folgt:

»Unter Bezugnahme auf die mit dem Comité geflogenen mündlichen Verhandlungen verpflichte ich mich, die Ausführung des in Göttingen zu errichtenden Denkmals Friedrich Wöhler's unter folgenden Bedingungen zu übernehmen:

1. Die Ausführung des Denkmals erfolgt nach der von mir neu gefertigten und vom Comité acceptirten Skizze; ich werde die Arbeiten so fördern, dass die Aufstellung des Denkmals in zwei Jahren stattfinden kann.
2. Die Grösse des Denkmals ergibt sich aus der Maassangabe des eingereichten Entwurfes, nach welchen die Statue 2,50 Meter hoch wird.
3. Nach Fertigstellung des Thonmodelles wird dieses von einer vom Comité gewählten Commission in meinem Atelier besichtigt; ich verpflichte mich, alle noch gewünschten Veränderungen auszuführen.

4. Die Statue wird in Bronze gegossen.

5. Das Postament wird aus schwedischem Granit ausgeführt und zwar aus demjenigen Material, woraus ich dem Comité eine Probe zustelle.

Die Stufen des Postamentes werden sauber gestockt, das Postament im Uebrigen fein poliert.

6. Die von mir am Postament herzustellende Inschrift wird nach Angabe des Comité's ausgeführt.

7. Die Abnahme der fertigen Bronzestatue und des Granitpostamentes erfolgt durch drei vom Comité ernannte Sachverständige; ich bin verpflichtet, alle sich ergebenden Mängel zu beseitigen.

8. Das Risiko für die etwa bei der Verpackung und dem Transport bis nach dem Aufstellungsplatze in Göttingen vorkommenden Beschädigungen habe ich zu tragen, während die Kosten für Verpackung und Transport vom Comité übernommen werden.

9. Für die den obigen Bestimmungen entsprechende Ausführung des Denkmals erhalte ich vom Comité die Summe von 20 000 *M* und zwar in folgenden Raten:

- a) 4000 *M* als Vorschuss beim Beginn der Arbeit;
- b) 4000 *M* nach dem das Thonmodell vom Comité angenommen ist;
- c) 4000 *M* nach Fertigstellung des Bronzegusses;
- d) 4000 *M* nach Fertigstellung des Granitpostamentes und
- e) den Rest von 4000 *M* innerhalb der nächsten 4 Wochen nach erfolgter Enthüllung des Denkmals.

Berlin, den 9. Juli 1888.

F. Hartzler.

Was den heutigen Stand der Sache anlangt, so sei das Thonmodell für den Guss bereits aufgebaut und es werde fleissig an seiner Detailausführung gearbeitet. Hr. Hartzler beabsichtigt dasselbe im Laufe des Sommers zu vollenden, um es in der diesjährigen akademischen Kunstausstellung zur Anschauung zu bringen. Unmittelbar nach dem Schlusse der Ausstellung werde der Guss beginnen.

Verfügbar für das Wöhler-Denkmal waren am Schlusse des Jahres 1887:

bei dem Schatzmeister der Gesellschaft, Hrn.	
Dr. J. F. Holtz	13 987.67 <i>M</i>
bei dem Schatzmeister des Göttinger Comité's	
Hrn. Universitäts-Secretär Dr. Pauer . .	8 062.16 »
	<hr/>
	22 049.83 <i>M</i>

Im Laufe des Jahres 1888 hat der Schatzmeister der Gesellschaft, Hr. Dr. J. F. Holtz in Gestalt eines nachträglichen Beitrags aus Zürich

und an Jahreszinsen vereinnahmt die Summe von 465 *M.*, dagegen am 17. Juli an Hrn. F. Hartzler als erste Ratenzahlung verausgabt die Summe von 4000 *M.* Es verbleibt daher in seinen Händen die Summe von 13 987 *M.* 67 Pf. + 465 *M.* - 4000 *M.* = 10 452 *M.* 67 Pf.

Der in den Händen des Hrn. Schatzmeisters des Göttinger Comité's, Hrn. Dr. Pauer, befindliche Betrag belief sich am Schlusse des Rechnungsjahres 1888 auf 8062 *M.* 16 Pf. + 282 *M.* 28 Pf. = 8344 *M.* 44 Pf.

Es stehen daher heute für das Wöhler-Denkmal zur Verfügung 10 452 *M.* 67 Pf. + 8344 *M.* 44 Pf. = 13 797 *M.* 11 Pf.

Die Versammlung widmet sich nunmehr den geschäftlichen Aufgaben des Abends.

Namens der Revisions-Commission berichtet Hr. K. Keferstein, dass dieselbe den vorgelegten finanziellen Bericht des Hrn. Schatzmeisters richtig befunden und letzterem Decharge ertheilt habe.

Der Vorsitzende spricht darauf dem Hrn. J. F. Holtz für die oft mühevollen Leitung der finanziellen Geschäfte den Dank der Gesellschaft aus.

Der Schriftführer constatirt, dass die Präsenzliste der Versammlung die Anwesenheit von 35 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft aufweise.

Zu Scrutatoren werden die Herren J. Biedermann, E. Bornemann, F. Mylius und A. Reissert ernannt.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für das Jahr 1889 liefert das nachstehende Ergebniss:

Vorstand für das Jahr 1889.

Präsident:

J. Wislicenus.

Vice-Präsidenten:

A. W. Hofmann. L. Meyer.

H. Landolt. Th. Zincke.

Schriftführer:

F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

Eug. Sell. W. Will.

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
G. Krämer.	H. Kiliani.
C. Scheibler.	E. Fischer.
A. Bannow.	A. Laubenheimer.
H. Wichelhaus.	Zd. H. Skraup.
E. Jacobsen.	A. Hilger.
C. Liebermann.	H. Müller.
O. N. Witt.	A. Bernthsen.
M. Dennstedt.	C. von Than.

Für das Jahr 1889 werden zu Revisoren des finanziellen Jahresberichtes die HHrn. K. Keferstein, L. Schaeffer und B. Genz und als Stellvertreter E. Sauer wiedergewählt.

Schliesslich fordert Hr. B. Genz die Versammlung auf, dem bisherigen Präsidenten für seine Mühewaltungen durch Erheben von den Sitzen zu danken. Dies geschieht.

Der Vorsitzende schliesst darauf die General-Versammlung gegen $\frac{1}{2}$ 10 Uhr.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
F. Tiemann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen

	M	S	M	S
Cassabestand am 16. December 1887	319	95
Einnahmen.				
Lebenslängliche Beiträge: No. 95—96 von zwei Mitgliedern . M 1000.00				
Jährliche Beiträge für 1888 im Laufe dieses Jahres eingegangen - 76,500.00				
Jährliche Beiträge für 1887 im Laufe dieses Jahres eingegangen - 2,655.00				
	80,155	00		
Zinsen für 1888 auf das Gesellschafts- Vermögen.	4,082	00		
Zahlung der Buchhandlung zum Ausgleich der Schlussabrechnung von 1887	5,391	55		
Diverse: verkaufte Generalregister M 100.00 verkaufte einzelne Hefte - 14.00 Coursgeinn auf fremde Valuten . . - 15.95				
	129	95		
Gesamt-Einnahme	89,708	50
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von: M 38,100 Berliner 4 ⁰ / ₁₀₀ Pfandbriefe			40,640	65
Summa	130,669	10

Vermögens-Aufstellung am 19. December 1888.

	M	S	M	S
Bare Kasse: Bestand laut Abschluss	333	15
Werthpapiere (Börsencours vom 12. December 1888): M 83,700 Berliner 4 ⁰ / ₁₀₀ Pfandbriefe à 105.50			88,303	50
Summa	88,636	65

Berlin, den 19. December 1888.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss
Chemischen Gesellschaft“ für 1888.

	M	h	M	h
Ausgaben.				
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte für 1888	M			
Drucklegung der Berichte für 1888			M	37,542.00
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte				- 15,376.10
			52,918	10
Honorare:				
für zwei Gehülfen der Redaction				- 4,050.00
für gelieferte Referate				- 4,211.95
für Ordnen der Referate				- 2,000.00
für Patentberichte von 1888				- 420.00
für das Register von 1887				- 1,287.50
			11,969	45
Diverse:				
für die Bibliothek				- 1,638.95
für die Redaction				- 4,812.50
für die Kasse				- 1,568.15
für das Secretariat				- 1,196.85
für verschiedene Zwecke				- 517.00
			9,733	45
Gesamt-Ausgabe				74,621 00
Ferner wurden der Kasse entzogen:				
durch Anfertigung des Generalregister II			14,220	00
durch Ankauf von M 39,000 Berliner 4 ^o / _o Pfand- briefe			41,494	95
			55,714	95
Cassabestand am 19. December 1888				333 15
			130,669	10
Summa				

Berlin, den 19. December 1888.

Für die Richtigkeit:

Dr. B. Genz.

Karl Keferstein.

L. Schaeffer.

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1888 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Abenius, P. W., Upsala.
 Ach, Fritz, Würzburg.
 Adie, R. H., Cambridge (Engl.).
 Afremow, Basil, Moskau.
 Agrestini, Prof. Dr. Angelo, Urbino.
 Alic, Dr. O., Wien.
 Althausen, Dr. Max, Wiesbaden.
 Amphlett, E. G., Windsor.
 Anderson, James T., Berlin.
 Arnold, Eduard, Würzburg.
 Arzberger, C., Marburg.
 Baar, Andreas, Zürich.
 Bachér, F., Lübeck.
 Baffrey, Jules, Josephthal-Kosmanos.
 Bartel, Alfred, Tharandt.
 Baum, Dr. Joseph, Ludwigshafen a./Rh.
 Bayer, Friedrich, Director, Elberfeld.
 Behringer, Carl, Würzburg.
 Benedict, Hans, Leipzig.
 Bennett, Prof. W. J., Wayne Co., Ohio.
 Bentz, Ernst, Manchester (Engl.).
 Bergmann, Dr. W., Osnabrück.
 Bergreen, Dr. Henry, Halle a./S.
 Bessell, Max, Strassburg i./E.
 Bickel, Martin, Genève.
 Bieler, Kurt, München.
 Biltz, Heinr., }
 Bischoff, Ernst, } Göttingen.
 Black, Wm. H., Allegheny City, Pa., U. S. A.
 Boral, R., Lieben b. Prag.
 Bordt, Fritz, München.
 Boskowitz, Prof. W., M. D., New-York, U. S. A.
 Böttiger, Dr. A., Erlangen.
 Böttinger, Henry F., Director, Elberfeld.
 Bourgeois, Dr. Léon, }
 Bouveault, Louis, } Paris.
 Bowman, F. H., Berlin.
 Bratschkoff, Georg, Zürich.
 Braun, Erich, Göttingen.
 Brennscheidt, Aug., Freiburg i./B.

Brentani, Joseph, Lugano.
 Brown, Prof. Dr. J. C., Liverpool (Engl.).
 Bruhns, Dr. W., Leipzig.
 Bueb, Dr., Bruchsal.
 Buell, H. C., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
 Burden, Henry, Göttingen.
 Burghausen, E. J., Leipzig.
 Burk, C. H., Stuttgart.
 Burschell, Dr. E., Feuerbach-Stuttgart.
 Bushong, Frank W., Orange,)
 Buttles, Prof. E. K., Geneva, { N. J., U. S. A.
 Calder, Prof. Edwin E., Providence, R. J., U. S. A.
 Cammerer, Joh. Bapi., Berlin.
 Carnap, E. v., Genève.
 Carpmael, Wilfred, London.
 Cavallo, Wilh., Heilbronn.
 Charlton, James, New-York.
 Chautard, Paul, Paris.
 Clever, Leop., Freiburg i./B.
 Crafts, Prof. J. M., Boston, Mass., U. S. A.
 Croninger, Dr. Adolf, Grünau.
 Cruismann, M., Schmalleberg i./W.
 Dawson, John, Huddersfield.
 Demuth, Dr. Robert, Göttingen.
 Denninger, Dr. A., Dresden.
 Diesterweg, Julius, Wiesbaden.
 Dietrich, Oskar, Dresden.
 Dittrich, Max, Göttingen.
 Dohme, A. R. L., Baltimore, Md., U. S. A.
 Drawe, Dr. Paul, Waghäusel (Baden).
 Dreher, Dr. Aug., Freiburg i./B.
 Dreher, Dr. C., Genève.
 Edeleano, Dr. L., { Berlin.
 Eger, Emil,
 Ehrhardt, E. F., München.
 Emery, Sh., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
 Emery, Dr. Wm. O., Bonn a./Rh.
 Engel, C., Aachen.
 Evers, Dr. Ferd., Mainthal b. Griesheim a./M.
 Fahrion, Dr. Wm., Darmstadt.
 Fay, Irving W., Belmont, California, U. S. A.
 Fehrlin, Carl, Hottingen-Zürich.
 Fehrmann, Dr. W., Moskau.
 Ferber, Eduard, Hamburg.

Ferguson, Hubert, London.
 Finkelstein, Dr. B., Leipzig-Lindenau.
 Foecking, Dr. L., Kaiserslautern.
 Forsling, Sven Emil, Upsala.
 Förster, Dr. Fritz, Berlin.
 Fromm, Em., Freiburg i./B.
 Fürth, Ernst, Wien.
 Gärtner, G., Stuttgart.
 Gebzer, Karl, Zürich.
 Geller, Dr. W., Crefeld.
 Gerhardt, C., {
 Gerlings, H. J., { Bonn a./Rh.
 Gildemeister, Dr. Ed., Leipzig.
 Giuliani, Dr. Wilh., Mannheim.
 Goebel, Franz, Erlangen.
 Goedeckemeyer, K., {
 Goldmann, Friedr., { Berlin.
 Gordon, H., London.
 Götting, Dr. Gustav, Dessau.
 Grede, Heinrich, Marburg.
 Groneweg, Dr. Carl, Mülhausen i./E.
 Grüneberg, Emil, Leipzig.
 Gudemann, Edw., Göttingen.
 Guender, Ch., Mülhausen i./E.
 Guerry, Ch., Roanne (Loire).
 Günther, Ernst, Leipzig.
 Gusnar, Alfred von, Berlin.
 Haefke, Hermann, Göttingen.
 Hafner, Albert, {
 Hagelberg, L., { Berlin.
 Hall, T. S. B., New-Westminster, Canada.
 Harden, Arthur, Manchester (Engl.).
 Haselhoff, Dr. Emil, Münster i./W.
 Haslam, A. R., Bonn a./Rh.
 Hauff, Fr., Würzburg.
 Hausmann, Julius, Berlin.
 Hedrick, W., H., Washington, D. C., U. S. A.
 Heinrichson, Gustav, Sagan.
 Heise, Ernest, Leipzig.
 Henschke, Dr. A., Crossen a./O.
 Herancourt, W., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
 Herstmann, Dr. W., Cöln.
 Herzberg, Dr. W., Leipzig.
 Heuber, Erich, Puschkau b. Königszelt (Schlesien).

Hinrichsen, W., Kiel.
 Hirsch, Dr. L., Mannheim.
 Hitchcock, Albert S., Iowa City, Iowa, U. S. A.
 Hobbs, Perry, C., Berlin.
 Hobein, Dr. Max, München.
 Hoelbling, Victor, Neupert b. Budapest.
 Hoffmann, Julius, Leipzig.
 Hoffmann, Dr. Ludwig, Uehlfeld (Bayern).
 Hoffmeister, Aug., Berlin.
 Horton, H. E. L., Göttingen.
 Hulleman, T., Leiden.
 Irish, P. H., Göttingen.
 Israel, Dr. Adolf, Elberfeld.
 Istel, Dr. Ernst, Griesheim a./M.
 Jackson, L. L., Cambridge, Mass., U. S. A.
 Jacquet, Ad., Freiburg i./B.
 Jaekle, Alphons, Zürich.
 Jaenke, Heinrich, Marburg.
 Jahoda, Rud., Wien.
 Jay, Dr. Rudolf, Erlangen.
 Jedlicka, Carl, St. Gallen.
 Kaiser, H., } Göttingen.
 Kalb, G., }
 Kalir, Br. Jacob, } Strassburg i./E.
 Karpinski, W., }
 Karplus, Jos. Albert, Berlin.
 Kehrmann, Dr. Friedr., Freiburg i./B.
 Kein, Reinhold, Leipzig.
 Keith, Walter J., Brockton, Mass., U. S. A.
 Kempff, Karl, Jena.
 Kimmins, C. W., Cambridge (Engl.).
 Kipping, Fred., Edinburgh (Scotland).
 Kircheisen, Theodor, Leipzig.
 Klee, Carl, Apotheker, Marburg.
 Klemperer, Dr. med., { Berlin.
 Knebel, W. }
 Knoevenagel, E., München.
 Knoll, Dr. A., Ludwigshafen a./Rh.
 Knorr, Dr. E., Hamburg.
 Koch, Friedr. München.
 Koll, Alexander, Jena.
 Kolotow, Sergey, St. Petersburg.
 König, Arnold, Leipzig.
 Kraaz, Dr. R., Göttingen.

Krekeler, Dr. K., Elberfeld.
 Kretzschmer, C., Höchst a/M.
 Krone, Werner, Berlin.
 Krusemann, H., Bruxelles.
 Kunath, Heinrich, Leipzig.
 Kunert, Dr. Gustav, Teplitz.
 Küster, Fritz, Marburg.
 Küttner, Sebastian, Heidelberg.
 Lang, Hans, Erlangen.
 Langsdorff, A. von, Freiburg i./B.
 Lehmann, Dr. Max, Nürnberg.
 Lewy, Max, Zürich.
 Liengfeld, F., Baltimore, Md., U. S. A.
 Lochner, Fritz, Berlin.
 Loehr, R., Marienbad in Goslar a./H.
 Loewenstein, Harry, Cincinnati, Ohio, U. S. A.
 Loeffler, Raimund, Paris.
 Lohmann, Dr. Paul, Hameln.
 Lorenz, Dr. Richard, Rostock.
 Lucas, Lorenz, Berlin.
 Macfadien, Dr. Allan, Portobello (Scotland).
 Mager, Hugo, Leipzig.
 Maier, Emil, Traun b. Linz.
 Maisch, Henry C. C., Göttingen.
 Mann, Heinr., Freiburg i./B.
 Maquenne, Dr. L., Paris.
 Martin, Henri, Boston, Mass., U. S. A.
 Martineau, Sidney, London.
 Marx, Dr. Hermann, Frankfurt a./M.
 Mayer, Carl, Basel.
 Mayer, Wilhelm, Stuttgart.
 Mehne, Dr. Paul, Aussee (Posen).
 Mendelsohn, J., München.
 Metz, Richard, Dresden.
 Meyer, Jacob, Leipzig.
 Meyer, Richard, } München.
 Meyerowitz, Louis, }
 Michaeli, O., Griesheim b. Frankfurt a./M.
 Miller, John, P., Aberdeen (Scotl.).
 Mindeleff, C., Baltimore, Md., U. S. A.
 Moerk, Frank X., Philadelphia, Pa., U. S. A.
 Moody, Dr. Gerald T., London.
 Moritz, Dr. F., München.
 Morris, Dr. Max, Godelheim b. Höxter.

Moye, A., Heidelberg.
 Müller, Eduard, Wiesbaden.
 Müller, Rudolf, München.
 Müller, Rudolf, Leipzig.
 Müller, Dr. W., Obermoschel (Rheinpf.).
 Müllner, Franz, Leoben.
 Nason, Prof. Henry B., Troy, U. S. A.
 Nass, Georg, Freiburg i./Br.
 Nedden, Georg zur, Dresden.
 Neugebauer, Ad., Würzburg.
 Ney, E., Göttingen.
 Nithack, Dr. R., Bredow b. Stettin.
 Nötzel, Wm., Griesheim a./M.
 Novy, F. G., Chicago, Ill., U. S. A.
 Oechsner de Coninck, Dr. W., Montpellier.
 Oelert, H., Quedlinburg.
 Olic, Dr. Otmar, Wien.
 O'Neill, Edmond, Berkeley, Alameda Co., California, U. S. A.
 Oppenheim, Rudolf, Marburg.
 Paepcke, Victor, Göttingen.
 Pässler, Joh., Dresden.
 Paganini, Robert, Fluntern-Zürich.
 Pauls, Dr. C. A., Blackpool, Lancashire (England).
 Peckolt, Gustav, }
 Peckolt, Dr. Th., } Rio de Janeiro.
 Petersson, Waldfried, Upsala.
 Pfeiffer, Carl, London.
 Pflug, Ludwig, Strassburg i./E.
 Piggat, Prof. C., Suwanee, Tenn., U. S. A.
 Pokorný, Josef, Prag.
 Popp, Dr. Georg, Wiesbaden.
 Prinz, Dr. H.,
 Pulvermacher, Dr. Georg, } Berlin.
 Purfürst, Carl, Leipzig.
 Quincke, Dr. F., Heidelberg.
 Radau, Carl, Königsberg.
 Rapp, Dr. Martin, Frankfurt a./M.
 Rathgen, Dr. F., }
 Reiss, Fritz, } Berlin.
 Reverdin, Fr., Genève.
 Richards, Edgar, Washington,
 Richards, Dr. Theodore W., Göttingen.
 Richter, Dr. R., Eisenach.

Rieschbieth, Dr. P., Horn b. Hamburg.
 Ritter, Gustav, Heidelberg.
 Rodatz, Dr. P., Leipzig.
 Roehrig, Armin, Berlin.
 Roessler, Dr. Oscar, Heidelberg.
 Rolfe, G. W., Geneva, Ill., U. S. A.
 Roosen, Oscar, Leipzig.
 Rössler, Dr. O., Baden-Baden.
 Rubzow, Peter, St. Petersburg.
 Rühle, Joh., Leipzig.
 Ruhnau, Otto, Göttingen.
 Saggau, Th., Kiel.
 Salzberger, Georg, Leipzig.
 Salzmann, Heinrich, Freiburg i./Br.
 Sartori, Dr., Breslau.
 Schauf, Georg, Marburg.
 Schachtebeck, F., Göttingen.
 Schäfer, K., Freiburg i./Br.
 Schall, C., Zürich.
 Scheithauer, Dr. Waldemar, Karlsruhe i./B.
 Schlaugk, Dr. M., Crefeld.
 Schmunk, L., Marburg i./H.
 Schneider, Ernst, Göttingen.
 Schniewind, Richard A., Berlin.
 Schoch, Karl, Marburg.
 Schöler, Dr. Ernst, Frankfurt a./M.
 Schreiber, H., Marburg.
 Schröpfer, G., Berlin.
 Schulthees, Walter, Zürich.
 Schulz, Dr. R., Heidelberg.
 Schulze, Dr. Richard, Leipzig.
 Schütze, Dr. Robert, Halle a./S.
 Schuwaloff, Oberst, Graf P., Heidelberg.
 Schwechten, Eduard, Halle a./S.
 Schwitzer, Dr. Wilh., Mühlhausen i./Th.
 Seeleman, A., Freiburg i./B.
 Seiler, Frédéric, Bern.
 Seliwanoff, Th., (St. Petersburg.
 Semanoff, Wassily, (St. Petersburg.
 Seutter, Erhard von, Heidelberg.
 Seyferth, Justus, Erlangen.
 Siefert-Schwab, Eduard, Colmar i./E.
 Skinner, Sidney, Cambridge (England).
 Smith, F. W., Boston, Mass., U. S. A.

Smith, Irwin Joseph, Cincinnati, Ohio, U. S. A.
 Smith, J. W. Walpole, Mass., U. S. A.
 Spies, G., Freiburg i./B.
 Spilker, Dr. Adolf, Berlin.
 Squire, Dr. W. S., London.
 Steinicke, G., Freiburg i./B.
 Stépanoff, Koudrate, Moskau.
 Stiebel, Dr. Albert Hugo, Sachsenhausen-Frankfurt a./M.
 Stieglitz, Alfred, Berlin.
 Stock, Robert, München.
 Stransky, Dr. Alfred, Wien.
 Stransky, Dr. Siegmund, Brünn.
 Strasser, Ludwig, München.
 Strassmann, Dr. Hans, Göttingen.
 Strecker, Johannes, Darmstadt.
 Süllwald, A., Göttingen.
 Szenic, Wladislaw, } Leipzig.
 Talbot, H. P., }
 Tempé, Joseph, Norwich, Ct., U. S. A.
 Thiele, Johannes, Halle a./S.
 Tietze, Hermann, München.
 Tornier, Dr. V., Gross-Lichtenau (Westpr.).
 Traube, Dr. Wilhelm, Berlin.
 Trenkler, Bruno, Würzburg.
 Turpin, G. S., Cambridge (England).
 Tuttle, Ch. Wh., Hancock, New-Hampshire, U. S. A.
 Ullrich, Dr. Ed., Höchst a./M.
 Urban, Carl, Berlin.
 Vesterberg, Albert, Upsala.
 Vlasto, Ernest, Paris.
 Vogt, Paul, Freiburg i./B.
 Voigt, Dr. Karl, Eilenburg.
 Voss, Curt von, Halle a./S.
 Weber, Prof. Dr. Rud., Berlin.
 Werner, Alfred, Zürich.
 Werner, Paul, Mülhausen i./E.
 Wessner, M., Freiburg i./B.
 Wheeler, E. J., Schenectady, New-York, U. S. A.
 White, G. R., Wellesley-Hills, Mass., U. S. A.
 Wichmann, Georg, Göttingen.
 Williams, H. J., Pittsburgh, Pa., U. S. A.
 Williams, Dr. J. Francis, Göttingen.
 Williamson, Sidney, München.
 Woehrle, Ernst, Durlach.

Wohlbrück, Dr. Fräulein Olga, Libau.
Wolek, Frank H., Philadelphia, Pa., U. S. A.
Wolf, Otto, Stuttgart.
Wolffenstein, Dr. R., Berlin.
Zaloziecki, Roman, Lemberg.
Zeckendorf, Aloys, Zürich.
Zedel, Wilhelm, München.
Zelinsky, Dr. N., Odessa.
Ziegenbruch, C., Fischbeck b./Hameln.
Zsigmondy, Richard, München.
Zürrer, Dr. Robert, Molfetta (Italien).

Ferd. Tiemann,
z. Z. Schriftführer.

Nächste Sitzung: Montag, 14. Januar 1889, Abends 7 $\frac{1}{2}$ Uhr,
im Grossen Hörsaal des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

